PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 4 — 15. Februar 1932 — Redaktionsschluß für Nr. 6 am 1. März 1932. — 33. Jahrgang

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

H. Ebert, Das Strömen von Gasen bei niedrigen Drucken. S. 145.

Originalmitteilungen:

A. T. Williams, Die Zahl der angeregten Atome und die Absorptionsspektren verschiedener Metalldämpfe. S. 152.

E. Rupp, Versuche zum Nachweis einer Polarisation der Elektronen. S. 158.

A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch, Ramaneffekt und Molekülbau einiger einfacher anorganischer Substanzen. S. 165.

Vorträge von der 14. Tagung des Gauvereins Thüringen-Sachsen-Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 9. und 10. Januar 1932 in Leipzig:

F. Matossi, Bericht über die Ergebnisse laufender Ultrarotarbeiten. S. 172.

M. Wien, Die Abhängigkeit der Permeabilität von Eisendrähten vom Felde bei Hochfrequenz. S. 173.

N. Günther, Versuch einer allgemeinen Theorie zur quantitativen Ermittlung der Abhängigkeit der Brechungsindizes nichtabsorbierender Substanzen von den Änderungen der Dichte. S. 175.

H. Senftleben, Der Unterschied in der Einwirkung magnetischer und elektrischer Felder auf den Wärmestrom in Gasen. S. 177.

M. Mäder, Reichweiten und Gesamtionisation von α-Strahlen in Gasen. S. 178.

F. Jentzsch und Cl. Münster, Unähnliche Abbildung durch einen Kreisring. S. 179.

Besprechungen:

F. Jaklitsch, Wärmeübertragung bei Maschinen. S. 181.

Jahrbuch für Röntgenologie 1930. S. 182.

A. Haas, Die Grundlagen der Quantenchemie. S. 182.

L. L. Whyte, Critique of Physics. S. 182.

Funktionentheorie und ihre Anwendung in der Technik. Hrsg. v. R. Rothe, F. Ollendorff, K. Pohlhausen. S. 182.

H. Lamb, Lehrbuch der Hydrodynamik. 2. Aufl. S. 183.

Handbuch der Experimentalphysik. Hrsg. v. W. Wien † und F. Harms. Bd. XXIV. Teil I. S. 183.

H. Ulich, Chemische Thermodynamik. S. 183.

I. Bleibaum, Quantitative Strahlungsmessungen an künstlichen und natürlichen Strahlungsquellen. S. 184.

Berichtigung. S. 184.

Personalien. S. 184.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Das Strömen von Gasen bei niedrigen Drucken.

Von H. Ebert.

1. Das Strömen von Gasen durch Leitungen beliebiger Gestalt kann durch die Gesetze der Hydrodynamik oder der kinetischen Molekulartheorie beschrieben werden. Der zweite Weg bietet die Möglichkeit, leicht zu erkennen, unter welchen Bedingungen die Gültigkeit von Strömungsformeln zu erwarten ist. Es wird nicht einerlei sein, wie sich die freie Weglänge der Moleküle zu den linearen Abmessungen der Rohrleitungen verhält. 3 Fälle können unterschieden werden: 1. freie Weglänge der Moleküle sehr klein gegen die linearen Abmessungen der Leitungen, 2. freie Weglänge sehr groß gegen die linearen Abmessungen der Leitungen und endlich 3. freie Weglänge in ihrer Größe vergleichbar mit den linearen Abmessungen der Leitungen. Im 1. Falle haben wir die „innere Reibungsströmung" oder die „Poiseuillesche Strömung", im 2. Falle die reine Molekularströmung und im 3. eine Mischung beider Strömarten. Dieser letzte Fall spielt in der Vakuumtechnik eine besondere Rolle für die Wirkungsweise einer Hochvakuumpumpe und für die Dimensionierung der Rohrleitungen.

Alle drei Fälle können durch eine einzige Formel erfaßt werden. Nehmen wir an, daß ein Volumen V unter einem Druckgefälle $p_1 - p_2$ in der Zeiteinheit durch eine Leitung[1]) hindurchströmt, und daß die Geschwindigkeit in Richtung der Strömung w ist — gültig für einen Streifen von der Breite dx, wenn unbeschadet der Allgemeinheit der Querschnitt der Rohrleitung kreisförmig angenommen wird (siehe Fig. 1) (1)[2]).

$$V = 2\pi \int_0^r w \cdot x \cdot dx. \qquad (1a)$$

Experimentell kann die Größe V mit Hilfe eines Nadelventils und zugehöriger Anordnung (2) bestimmt werden. Das geschieht, indem das Volumen V', die durch das Nadelventil (N) in der Zeiteinheit hindurchtretende Gasmenge bei einem vor dem Ventil herrschenden Druck — im Falle des Versuches war es der Atmosphärendruck b — gemessen wird. Nach einfachen

1) V wird Volumendurchfluß des ganzen Systems (Pumpe und Leitung) an jener Stelle genannt, wo der Druck $p\left(=\frac{p_1+p_2}{2}\right)$ herrscht.

2) Siehe Literaturnachweis.

Gesetzen errechnet sich aus V', b, $p = \frac{p_1 + p_2}{2}$

$$V = V' \cdot \frac{b}{p}. \qquad (2)$$

Mit Gleichung 1a wird festgesetzt, daß

$$\overline{V} = \frac{p \cdot V}{p_1 - p_2} = \frac{2p\pi}{p_1 - p_2} \int_0^r w \cdot x \cdot dx \qquad (1)$$

sein soll. Diese Größe spielt bei den Betrachtungen von Knudsen und Gaede die wesentlichste Rolle.

Die Frage nach der tatsächlich sich einstellenden Strömung bei verschiedenen niedrigen

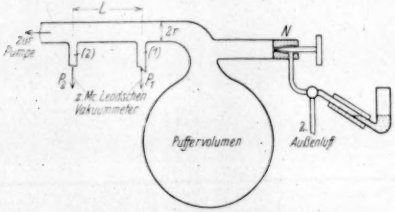

Fig. 1. Apparatur zur Bestimmung des Volumendurchflusses einer Vakuumpumpe.

Drucken läuft jetzt darauf hinaus, wie sich die Geschwindigkeit w in einzelnen Schichten über den Querschnitt der Rohrleitung verteilt.

2. Poiseuillesche Strömung. Im erstgenannten Falle — freie Weglänge der Moleküle sehr klein gegen den Radius des Rohres — ergibt sich, wie bekannt,

$$w = \frac{p_1 - p_2}{4 \cdot \eta \cdot L} (r^2 - x^2). \qquad (3a)$$

Die Verteilung der Geschwindigkeit w über den Querschnitt ist parabolisch, die Strömung laminar und wird nach Poiseuille benannt. Es wird demgemäß

$$\overline{V} = \frac{\pi}{8 \cdot \eta} \cdot \frac{r^4}{L} \cdot p = a \cdot p. \qquad (4)$$

Zur experimentellen Prüfung dieser Formel sind Versuche von Knudsen (3) herangezogen, die mit Kohlensäure bzw. Sauerstoff in Röhren verschiedener Abmessungen ausgeführt sind. Die berechneten Kurven sind in Fig. 2 ausgezogen, die beobachteten Werte durch besondere Kreise bezeichnet; Röhre 3 hatte eine Länge von 12 cm und einen Radius von 0,01435 cm; Röhre 4 (Bündel aus 24 Röhren) eine Länge von 2 cm und einen Radius von 0,00333 cm. Es zeigt sich eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Gleichung 4 und dem Experiment.

3. Molekularströmung. Auch der 3. Fall — freie Weglänge der Moleküle sehr groß gegenüber den Abmessungen der Leitung — ist ohne besondere Schwierigkeiten zu erledigen. w ist über dem Querschnitt konstant. Dabei ist angenommen, daß ein die Wand treffendes Molekül

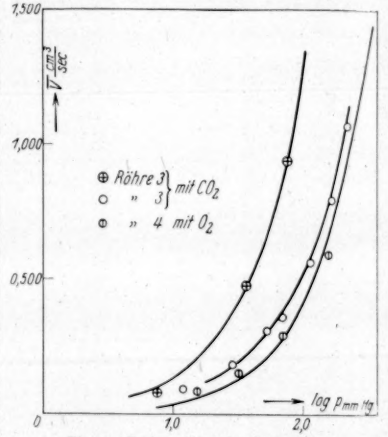

Fig. 2. Poiseuillesche Strömung.

seine ursprüngliche Geschwindigkeit vollständig aufgibt — die Wand ist „absolut rauh" — und von der Wand mit einer Geschwindigkeit wieder fortgeht, die der Wandtemperatur entspricht, in einer vom Einfallswinkel unabhängigen Richtung, — die Wand wirft diffus zurück —. Dann wird w, gültig wiederum für kreisförmigen Querschnitt, berechnet zu

$$w = \frac{1}{\varrho_1} \cdot \frac{4 \cdot r}{3 \cdot L} \cdot \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \frac{p_1 - p_2}{p}. \qquad (3b)$$

Damit ergibt sich nach Formel (1)

$$\overline{V} = \frac{4}{3} \cdot \frac{\sqrt{2\pi}}{\varrho_1} \cdot \frac{r^3}{L} = b; \qquad (5)$$

ϱ_1 ist die Dichte des Gases bei einem Druck von 1 dyn/cm². Knudsen schreibt Gleichung (5) in der Form

$$\overline{V} = \frac{1}{\varrho_1} \cdot \frac{1}{W} \qquad (6)$$

und nennt W den Widerstand des Rohres, der also bei ganz niedrigen Drucken unabhängig vom Druck ist. Der Widerstand von Verzweigungen berechnet sich nach ähnlichen Regeln, wie in der Elektrizitätslehre.

Clausing (4) deutet Formel (6) ein wenig anders. Er betrachtet zwei Gefäße, die durch

eine Röhre miteinander in Verbindung stehen. K sei die Zahl von Molekülen, die von einem zum anderen Gefäß durch das Verbindungsrohr vom Querschnitt S in der Sekunde gelangen. Da bereits die freie Weglänge als sehr groß angenommen wurde, so soll im zweiten Gefäß der Druck vernachlässigbar klein sein, während vom ersten je Flächeneinheit (cm^2) und Zeiteinheit (Sekunde) r_1 Moleküle fortfliegen. Dann ist

$$K = w' \cdot S \cdot r_1. \tag{6a}$$

W' ist dann die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Molekül, welches einmal in das Verbindungsrohr eingetreten ist, zum zweiten Gefäß gelangt, ohne in das erste wieder zurückgekehrt zu sein. Uns interessieren hier die Größen W', S und W (Knudsenscher Widerstand des Rohres), die in folgendem Zusammenhang stehen:

$$\frac{W' \cdot S}{\sqrt{2\pi}} = \frac{1}{W}. \tag{6b}$$

W wird für einen kreisförmigen Querschnitt gemäß Formel (5) zu

$$W_{(\text{Kreis})} = \frac{3}{4} \cdot \frac{L}{\sqrt{2\pi} \cdot r^3}. \tag{7a}$$

Bei rechteckigem Querschnitt mit den Seiten h (Höhe), b (Breite) und L (Länge) gibt es verschiedene Formeln, je nachdem die eine oder andere Abmessung vernachlässigbar gegenüber einer anderen ist. Wird z. B. $h \ll b$, so wird

$$W = \frac{3}{8} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{2L}{b \cdot h^2}. \tag{7b}$$

Für ein Rohr mit rundem Querschnitt, das konzentrisch ein zweites geschlossenes Rohr enthält,

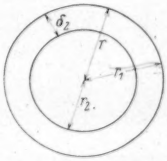

Fig. 3. Schema für Gleichung 7c.

so daß für die Strömung nur ein ringförmiger Raum übrigbleibt (siehe Fig. 3), ist

$$\frac{1}{W} = \frac{r_1^3 \cdot \sqrt{2\pi}}{L} \cdot \left\{ \frac{4}{3} - \varepsilon + \varepsilon^3 - \frac{2}{3}(1+\varepsilon^2) \int_0^{2\pi} \sqrt{1-\varepsilon^2 \cdot \sin^2 q}\, dq + \frac{2}{3}(1-\varepsilon^2) \int_0^{2\pi} \frac{dq}{\sqrt{1-\varepsilon^2 \sin^2 q}} \right\}, \tag{7c}$$

wo $\varepsilon = \frac{r_2}{r_1}$ ist (5).

Im Falle eines kreisrunden einfachen Rohres ($r = 0{,}02064$ cm und $L = 5{,}67$ cm) hat Gaede (6) Gleichung (5) experimentell für Wasserstoff bestätigt (siehe Fig. 4). Die der Formel (5) entsprechende Kurve ist ausgezogen gezeichnet, während die durch Beobachtung gefundenen Werte durch Kreuze gekennzeichnet sind. Man kann auch hier eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie feststellen. Bei den Versuchen war der Partialdruck des Gases gleich dem Totaldruck in der Apparatur.

4. Die gemischte Molekular- und Poiseuillesche Strömung. Nunmehr steht noch die Frage offen, wie sich ein Gas in dem Zwischenfall verhält, daß die freie Weglänge der Moleküle zwar schon groß, aber immerhin noch vergleichbar in ihrer Länge mit den linearen Abmessungen der Rohre ist. Gaede hat zunächst den einfachsten Vorschlag gemacht, indem er aus hydrodynamischen Überlegungen plausibel machte, daß die algebraische Summe der für die einzelnen Strömungen gefundenen Ausdrücke Gleichung (4) und Gleichung (5) den Zwischenfall darstellen würde, daß also

$$V = a \cdot p + b \tag{8}$$

eine lineare Funktion des Druckes sei. Graphisch dargestellt ist in Fig. 5 die Kurve sowohl für die Poiseuillesche (I), wie für die Molekularströmung (II), dazu diejenige (III), für die Gleichung (8) gilt.

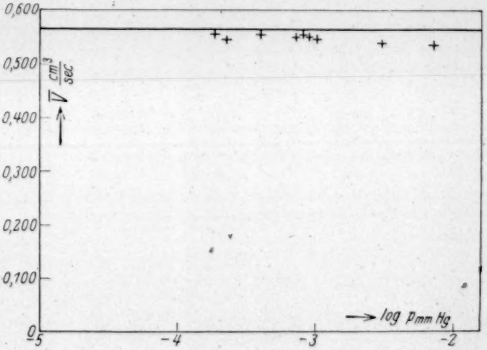

Fig. 4. Molekularströmung.

Der Versuch muß entscheiden, welche Kurve der Wirklichkeit am nächsten kommt. Kurve IV gibt eine ausgeglichene experimentell gefundene Kurve[1]). Man sieht, daß mit den bisher gegebenen Kurven keine Übereinstimmung besteht. Man erkennt aber recht deutlich, wie die sich

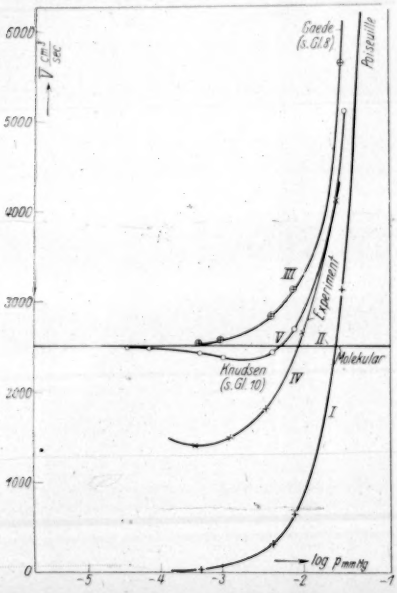

Fig. 5. Die verschiedenen Strömungsarten.

wirklich ausbildende Strömung von der gewöhnlichen Poiseuilleschen Strömung abrückt und nach Durchschreiten eines Minimums zur reinen Molekularströmung übergeht.

Es ist nunmehr die Aufgabe, eine Erklärung für dieses Verhalten eines Gases beim Strömen unter niedrigen Drucken zu finden. Als erster hat Knudsen (l. c.) dafür eine Theorie ausgedacht, wobei er eine empirische Interpolationsformel angibt. Er setzt an, daß

$$\overline{V} \quad a \cdot p + b \cdot \frac{1 + c_1 \cdot p}{1 + c_2 \cdot p} \qquad (9)$$

sein soll. a und b sind die aus Formel (4) bzw. Formel (5) zu errechnenden Konstanten der Poiseuilleschen bzw. der Molekularströmung. Betreffs der Konstanten c_1 und c_2 versucht Knudsen eine molekulartheoretische Erklärung. Die endgültige Gleichung nach Knudsen lautet

$$\overline{V} = a \cdot p + b \frac{1 + 2{,}00 \cdot \frac{\varrho_1}{\eta} \cdot r \cdot p}{1 + 2{,}47 \cdot \frac{\varrho_1}{\eta} \cdot r \cdot p} \qquad (10)$$

Hierin bedeutet r der Radius des Rohres, ϱ_1 die Dichte beim Druck 1 dyn/cm² und η die Zähigkeit des Gases. Diese durch Näherung gefundene Gleichung (10) mag als einfache Knudsensche Gleichung bezeichnet werden, weil in ihr nur der Partialdruck des Gases eine Rolle spielt. Die Knudsensche Theorie fordert im besonderen, daß der Quotient $\frac{c_1}{c_2} = 0{,}81$ ist. Sowohl die Kloseschen (7), wie die eigenen Messungen zeigen mit Gleichung (10) keinerlei Übereinstimmung (siehe Kurve V); wohl aber ist es möglich, durch besondere Wahl der Konstanten c_1 und c_2 — unter Beibehaltung der Konstanten a und b — die experimentell gefundenen Werte einigermaßen darzustellen. Die neuen, dem Experiment angeglichenen Konstanten c_1 und c_2 unterscheiden sich größenordnungsmäßig von den Knudsenschen. Die folgenden Tabellen I und II geben eine Gegenüberstellung der nach Gleichung (9) bzw. (10) berechneten und der beobachteten Werte. Diesen Tabellen sind folgende Gleichungen zugrunde gelegt; der Druck ist in bar anzugeben:

$$\overline{V} = 62{,}4 \cdot p + 2500 \cdot \frac{1 + 16{,}1 \cdot p}{1 + 30{,}5 \cdot p}; \qquad (9a)$$

$$\overline{V} = 3{,}78 \cdot p + 242 \cdot \frac{1 + 1{,}78 \cdot p}{1 + 2{,}77 \cdot p}; \qquad (9b)$$

$$\overline{V} = 62{,}4 \cdot p + 2500 \cdot \frac{1 + 0{,}408 \cdot p}{1 + 0{,}516 \cdot p}; \qquad (10a)$$

$$\overline{V} = 3{,}78 \cdot p + 242 \cdot \frac{1 + 0{,}268 \cdot p}{1 + 0{,}331 \cdot p}. \qquad (10b)$$

Die Knudsenschen Anschauungen wurden bald nach ihrem Bekanntwerden von Smolukowski (8) einer Kritik unterworfen. Insbesondere weist Smolukowski darauf hin, daß die Knudsensche Theorie ein Sonderfall der Maxwellschen sei, wenn angenommen würde, daß ein Teil $1 - \varrho\ [= f]$ der Moleküle unabhängig vom Einfallswinkel ausgestrahlt würde, während der Teil $\varrho\ [= 1 - f]$ mit unveränderter Geschwindigkeit wie ein Lichtstrahl reflektiert würde. Der zu b hinzutretende Faktor wäre

$$\frac{1 + \varrho}{1 - \varrho}, \qquad (11a)$$

eine Zahl, die mit $\varrho < 1$ selber > 1 ist. Das würde allerdings heißen, die Strömung müßte ergiebiger sein als für $\varrho = 1$, bei Molekularströmung. Das widerspricht dem Experiment.

1) Für die Unterstützung dieser Arbeit durch Einstellen einer Hilfskraft und Überlassung von Pumpe und Druckventilanordnung bin ich der Fa. Leybold's Nachf. zu Dank verpflichtet.

Tabelle I.

Beob.: Ebert; $r = 1{,}1$ cm; $L = 51$ cm.

p in		beob.	$\bar{V}$ ber. nach Gl.	
bar	mm Hg		(9a)	(10a)
75	0,0563	6100	5980	6670
18,8	0,0141	2680	2487	3302
8,0	0,00603	2100	1825	2580
2,1	0,00160	1560	1460	2361
0,65	0,00049	1380	1480	2380
0,12	0,000089	1520	1607	2477

Tabelle II.

Beob.: Klose; $r = 0{,}704$ cm; $L = 141$ cm.

p in		beob. (aus einer Kurve entnommen)	$\bar{V}$ ber. nach Gl.	
bar	mm Hg		(9b)	(10b)
100	0,0750	575	534	575
50	0,0375	370	345	399
10	0,0075	196	196	343
5	0,00375	178	178	232
1	0,00075	182	182	234
0,1	0,000375	206	223	240

Gaede (r. c.) unternahm es noch einmal, mit neuen Versuchen und neuen Überlegungen das Problem der Strömung eines Gases bei niedrigen Drucken gerade für dieses Übergangsgebiet zu behandeln. Neben der Heranziehung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik liegt der Schwerpunkt seiner Überlegungen für das Strömungsproblem in dem Hinweis, daß die zu b hinzutretende Funktion auch vom Totaldruck abhängen müsse. Er nimmt — im Gegensatz zu Smolukowski — an, daß von den die Wand treffenden Molekülen z im Einfallswinkel selbst zurückgeworfen würden, während die übrigen $(1 - z)$-Moleküle diffus zerstreut würden. Dabei kommt er zu einem Korrektionsglied, das dem Smolukowskischen ähnlich ist, aber im Zähler und Nenner vertauschte Vorzeichen hat.

$$\frac{1 - z}{1 + z}. \qquad (11\,b)$$

z ist als Funktion des Totaldruckes und des Partialdruckes des Gases aufzufassen. Die Annahme einer Reflektion in die Einfallsrichtung zurück erscheint nicht recht überzeugend.

Neuerdings hat Clausing (9) die Frage nach dem Verhalten eines strömenden Gases bei niedrigen Drucken behandelt.

Er beschränkt sich dabei im wesentlichen auf die Erscheinung der Molekularströmung. Er hebt insbesondere hervor, daß die Heranziehung des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik durch Gaede bei der Behandlung der diffusen Zerstreuung der Moleküle einen wesentlichen Fortschritt bedeutete. Aus diesem Hauptsatz wird die Gültigkeit des $\cos^2$-Gesetzes für das Zurückwerfen der ankommenden Moleküle abgeleitet. Die zur experimentellen Bestätigung der diffusen Zerstreuung durchgeführten Versuche werden besprochen.

Eine von Baule (10) durchgeführte Theorie berücksichtigt nicht, die verschiedenen Strömungsformen. Vielmehr betrachtet Baule nur die Zusammenstöße der Moleküle mit der Wand und unterscheidet zwischen solchen Molekülen, die einmal — das sind von n Molekülen $\nu \cdot n$ Stück — und solchen, die zweimal bis unendlich oft angestoßen sind — das sind $(1 - \nu) \cdot n$ Stück. Baule erhält so Formeln, die denen von Smolukowski und Gaede entsprechen.

Zu einer anderen Erklärung für das Verhalten eines bei niedrigen Drucken strömenden Gases gelangt man, wenn man die verschiedenen Strömungsformen betrachtet. Bei Atmosphärendruck und herunter bis zu verhältnismäßig kleinen Drucken strömt das Gas laminar (Poiseuillesche Strömung, Fall 1). Diese Strömung hält sich zunächst, aber an der Wand der Rohrleitung ist die Geschwindigkeit von einem bestimmten niedrigen Druck ab nicht mehr 0. Wir müssen also annehmen, daß die Geschwindigkeitsverteilung zwar noch eine parabolische ist, deren größter Wert — Scheitelpunkt der Parabel — weiterhin in der Mitte des Rohrquerschnittes liegen bleibt, aber am Rande nicht den Wert 0 erreicht, sondern erst in einem — gedachten — Abstand δ_1 außerhalb des Rohres — (Gleitung). Dadurch wäre der Geschwindigkeitssprung zwangsläufig eingeführt (11)). Durch die Erhöhung der Geschwindigkeit innerhalb der einzelnen Schichten könnte zunächst, wenn auch die Zahl der Moleküle je Kubikzentimeter bei sinkendem Druck abnimmt, eine größere Ergiebigkeit der laminaren Strömung erklärt werden. Diese größere Ergiebigkeit wird bei abnehmendem Druck zunächst tatsächlich beobachtet, und man könnte meinen, daß die v. Smolukowskischen Überlegungen für diesen Druckbereich Anwendung finden müßten, wenn auch das Korrektionsglied bei der für die Molekularströmung gültigen Größe angebracht ist.

Sinkt der Druck immer weiter und wird dadurch der Geschwindigkeitssprung an der Rohrwandung immer größer, so bildet sich allmählich eine neue Grenzschicht aus (12). Innerhalb dieser Grenzschicht, deren Dicke δ_2 von 0 bis r anwächst, werden die Moleküle diffus zerstreut. Mit diesen Anschauungen ist es möglich, innerhalb genügender Annäherung die Gl. (11b) so zu deuten, daß in $(1 - z)$-Schichten diffuse

Zerstreuung und in z-Schichten laminare Strömung stattfindet.

Bei Aufstellung der Formel unter diesen Gesichtspunkten sind verschiedene Ansätze möglich. Es soll im folgenden eine solche Entwicklung durchgeführt werden.

Die beiden Schichten δ_1 und δ_2 hängen irgendwie voneinander und vom Druck ab; es muß $\delta_2 = 0$ sein, wenn $\delta_1 = h$ ist. Ferner kann man ansetzen, daß $\delta_2 = r$ ist (reine Molekularströmung) und zugleich $\delta_1 = \infty$. Es müßte hier einer genaueren Untersuchung überlassen bleiben, festzustellen, ob $\delta_2 = r$ wird, bevor δ_1 unendlich geworden ist. Es soll hier der Fall behandelt werden, daß $\delta_2 = 0$, wenn $\delta_1 = h$ und $\delta_2 = r$, wenn $\delta_1 = \infty$. Dann ist in Gl. (3a) zu setzen

$$w = \frac{p_1 - p_2}{4 \cdot \eta \cdot L} \left((r + \delta_1)^2 - x^2\right) \tag{3c}$$

und für Gl. (3b) unter Zuhilfenahme der Gl. (7c)

$$w = \frac{1}{\varrho_1} \cdot \frac{p_1 - p_2}{p} \cdot \frac{r^3}{L\left(r^2 - (r - \delta_2)^2\right)} \left| \cdot \right| \frac{2}{\pi} \left| \frac{4}{3} - \varepsilon + \varepsilon^3 + \frac{2}{3}(1 + \varepsilon^2) \int_0^{2\pi} \sqrt{1 - \varepsilon^2 \sin^2 q}\, dq + \frac{2}{3}(1 - \varepsilon^2) \int_0^{2\pi} \frac{dq}{\sqrt{1 - \varepsilon^2 \sin^2 q}} \right| \tag{3d}$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{\delta^2}{r}.$$

Dabei müßte angenommen werden, daß am Rande des laminaren inneren Kernes ebenfalls eine diffuse Zerstreuung der Moleküle stattfindet, eine Annahme, deren Zulässigkeit noch experimentell geprüft werden muß.

Mit diesen Gleichungen ergibt sich die gesuchte Größe $\overline{V}$:

$$\overline{V} = \frac{p \cdot \pi}{2 \eta L} \int_0^{r - \delta_2} \left\{(r + \delta_1)^2 - x^2\right\} x\, dx + \frac{2}{\varrho_1} \left| 2\pi \frac{r^3}{L\left(r^2 - (r - \delta_1)^2\right)} \right| \frac{4}{3} - \varepsilon + \varepsilon^3 + \cdots \Big| \int_{r - \delta_2}^{r} x\, dx. \tag{12a}$$

Das ausgerechnet ergibt

$$\overline{V} = a \cdot p \cdot \frac{(r - \delta_2)^2}{r^4} \left[2 (r + \delta_1)^2 - (r - \delta_2^2)\right] + b \cdot \frac{3}{4} \cdot \left| \frac{4}{3} - \varepsilon + \varepsilon^3 + \frac{2}{3}(1 + \varepsilon^2) \int_0^{2\pi} \sqrt{1 - \varepsilon^2 \sin^2 q}\, dq \right. \tag{12}$$

$$\left. + \frac{2}{3}(1 - \varepsilon^2) \int_0^{2\pi} \frac{dq}{\sqrt{1 - \varepsilon^2 \cdot \sin^2 q}} \right|.$$

Betrachten wir das letzte Glied allein in der Erwartung, daß es beim Verlauf der Kurve $\overline{V} = f(p)$ bei sehr niedrigen Drucken allein ausschlaggebend ist — wir folgen dabei den Entwicklungsmethoden v. Smolukowskis und Gaedes —, so lautet es

$$b \left| 1 - \frac{3}{4}\varepsilon + \frac{3}{4}\varepsilon^3 + \frac{1}{2}(1 + \varepsilon^2) \int_0^{2\pi} \sqrt{1 - \varepsilon^2 \sin^2 q}\, dq + \frac{1}{2}(1 - \varepsilon^2) \int_0^{2\pi} \frac{dq}{\sqrt{1 - \varepsilon^2 \sin^2 q}} \right| \tag{13a}$$

und, wenn

$$\frac{3}{4}\varepsilon - \frac{3}{4}\varepsilon^3 - \frac{1}{2}(1 + \varepsilon^2) \int_0^{2\pi} \sqrt{1 - \varepsilon^2 \sin^2 q}\, dq - \frac{1}{2}(1 - \varepsilon^2) \int_0^{2\pi} \frac{dq}{\sqrt{1 - \varepsilon^2 \sin^2 q}} = c \tag{13b}$$

gesetzt wird,

$$b\,(1 - c). \tag{13c}$$

Gaede schreibt, wie bereits oben erläutert, für dieses Glied

$$b\,\frac{1 - z}{1 + z}, \tag{13d}$$

wobei wir jetzt sagen, daß in $(1 - z)$-Schichten diffuse Zerstreuung und in z-Schichten laminare Strömung stattfindet. Es ist

$$z = \frac{c}{2 - c}. \tag{14}$$

Diese Größe entspricht in ihrem Aufbau gerade dem reziproken v. Smolukowskischen Faktor.

Bei Aufrechterhaltung der gemachten Annahmen kann man mögliche Funktionen für

die Größen δ_1 und δ_2 angeben, also etwa

$$\delta_1 = r \cdot \frac{1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\delta} e^{-\delta^2} d\delta}{\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\delta} e^{-\delta^2} d\delta} + h \qquad (15b)$$

und

$$\delta_2 = r \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\delta} e^{-\delta^2} d\delta\right). \qquad (15b)$$

Dabei wäre $\delta = f(p, p_t)$ eine Funktion des Partialdruckes des strömenden Gases und des Totaldruckes im Rohr. Die Funktion

$$1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\delta} e^{-\delta^2} d\delta = \frac{\delta_2}{r}$$

ist in Fig. 6 graphisch dargestellt (13).

Die bisher durchgeführten Untersuchungen können noch keine Entscheidung über die Frage

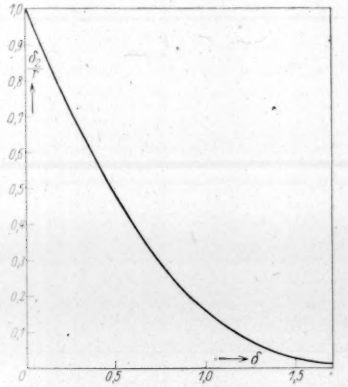

Fig. 6. $\frac{\delta_2}{r} = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\delta} e^{-\delta^2} d\delta = f(\delta)$.

der Abhängigkeit der Größen δ_1 und δ_2 vom Partialdruck des strömenden Gases und Totaldruck im Rohr bringen. Nur bei Messung dieser beiden Drucke und möglichst auch unmittelbarer Messung der Geschwindigkeitsverteilung über den Querschnitt der Rohrleitung werden auch diese Fragen eine befriedigende Antwort finden können.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit über die Strömung verdünnter Gase durch Kapillaren mit einem Radius von 1 bis 3,5 mm kommt Klose (14) zu dem Ergebnis, daß die Knudsensche Formel (1) anwendbar ist, wenn der Totaldruck der Apparatur gleich dem Druck des strömenden Gases ist und bei der Berechnung des Druckes die Rusch und Bungeschen Korrektionen (15), bedingt durch den Einfluß des Kühlstutzens, berücksichtigt werden.

5. Mit den Grenzschichtvorstellungen können wir uns von dem Verlauf der Strömungsänderungen bei Änderung des Druckes etwa folgendes Bild machen. Bei vorhandener turbulenter Strömung bei verhältnismäßig hohen Drucken haben wir über den Querschnitt verteilt einen turbulenten inneren Kern, während an der Wandung eine laminare Schicht vorhanden ist (Prandtlsche Grenzschicht). Diese Grenzschicht vergrößert sich, bis ihre Dicke so groß wie der Radius der Rohrleitung geworden ist. Alsdann ist Poiseuillesche Strömung (parabolische Geschwindigkeitsverteilung) vorhanden, die bei sinkendem Druck zunächst erhalten bleibt. Wird der Druck noch geringer, so wird an der Rohrwandung die laminare Strömung allmählich abgebaut. Es bildet sich ein Geschwindigkeitssprung aus, zugleich flacht das Geschwindigkeitsverteilungsprofil ab, während der Wert der Geschwindigkeit in den einzelnen Schichten dabei zunimmt. Allmählich bildet sich auch hier eine neue Grenzschicht aus, die bis zur Größe des Radius der Rohrleitung anwächst und innerhalb der die Moleküle diffus zerstreut werden.

Literaturverzeichnis.

1) Cl. Schaefer, Einführung in die theor. Physik, Bd. **1**, 195; Bd. **2**, 431; 1929.
2) H. Ebert, Zeitschr. f. Instrkde. **51**, 337, 1931.
3) M. Knudsen, Ann. d. Phys. (4) **28**, 96, 1909.
4) P. Clausing, Physica, **9**, 65, 1929.
5) E. Graetz, Zeitschr. f. Math. u. Phys. **25**, 316, 375, 1880.
6) W. Gaede, Ann. d. Phys. (4) **41**, 289, 1913.
7) W. Klose, Phys. Zeitschr. **31**, 503, 1930.
8) v. Smolukowski, Ann. d. Phys. (4) **33**, 1559, 1910.
9) P. Clausing, Ann. d. Phys. (5) **4**, 533, 1930; die für das Zwischengebiet aufgestellten Formeln von v. Smolukowski und Gaede behandelt Clausing kurz in den Ann. d. Phys. (5) **4**, 567, 1930.
10) B. Baule, Ann. d. Phys. (4) **44**, 145, 1914.
11) H. A. Lorentz, Vorlesungen über theor. Phys. an der Leidener Universität Bd. **2**, 31, Akadem. Verlagsges. Lpzg. 1928.
12) Der Prandtlschen laminaren Grenzschicht analog, s. L. Prandtl. Abriß von der Lehre der Flüssigkeits- und Gasbewegung S. 17 und L. Schiller. Physik. Zeitschr. **26**, 64, 1925. Herrn Dr. Erk verdanke ich in dieser Beziehung manchen Literaturhinweis.
13) A. Svensson, Ark. f. Math. Astr. och Fys. **22A**, Nr. 23, S. 3, 1931.
14) W. Klose, Ann. d. Phys. (5) **11**, 73, 1931.
15) M. Rusch u. O. Bunge, Verh. d. D. Phys.-Ges. **12**, 16, 1931.

(Eingegangen 26. Oktober 1931).

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Die Zahl der angeregten Atome und die Absorptionsspektren verschiedener Metalldämpfe.

Von Adolfo T. Williams.

1. Einleitung.

Seit dem Jahre 1927 bis heute wurden im hiesigen Institute die Absorptionsspektren folgender Metalldämpfe untersucht: *Tl* (1) in einer geschlossenen Quarzröhre und unter Erhitzung in einem Gasofen, vermittelst eines elektrischen Kurzschlußofens die folgenden Metalle: *Sn*, *Mn* und *Ag* (2), *Ni* (3), *Bi* und *Sb* (4) und *Cu*, *Ag* und *Au*, welche im zweiten Teile dieser Mitteilung näher beschrieben sind.

Die Absicht, welche diesen Arbeiten zugrundelag, bestand nicht nur darin, die in früheren Arbeiten erlangten Resultate zu bestätigen und die spektralen Strukturen in ihrer Übereinstimmung mit der Theorie von Hund zu prüfen, sondern vielmehr im folgenden:

a) Es sollte nachgewiesen werden ob die Beziehung

$$\frac{N_1}{N} = e^{-\frac{E}{RT}}, \qquad (1)$$

welche gestattet die Beziehung zwischen der Zahl der angeregten und derjenigen aller Atome zu berechnen, Gültigkeit hat; R ist universelle Gaskonstante, E ist die durch Anregung absorbierte Energie in Volt und T die absolute Temperatur.

b) Ob die Intensität der Linien, welche in Absorption beobachtet wurden, von der Variation der Quantennummern l, j und r abhängt.

2. Absorptionsspektren der Dämpfe von *Cu*, *Ag* und *Au*.

1. Kupferspektrum. Dieses Spektrum ist von Grotrian untersucht worden (5) und zwar bei einer Temperatur von 1200°, außerdem von Zumstein (6), welcher Linien beobachtet, die dem Grundzustande ($^2S_1$) bei 1200° und bei 1600° entsprechen, und auch einige Linien, welche aus dem Niveau $^2D_{2,3}$ stammen. — Schließlich wurde das Absorptionsspektrum auch von McLennan

Tabelle I.

λ ÅE	ν im Vakuum	I	Serie	Δl	Δj	Z.	McL.	S.	St.	D.B.	L.W.
5105,55	19581,1	8 *u*	$m^2D_3 - 2^2P_2$	+ 1	+ 1	+					
3273,97	30535,2	10 *R*	$1^2S_1 - 2^2P_1$	— 1	0	+	+		+	+	*s*
47,55	783,6	10 *R*	$1^2S_1 - 2^2P_2$	— 1	— 1	+	+		+	+	*s*
3194,40	31298,7	6	$m^2D_2 - a^4\bar{D}_2$	0	0					+	*vf*?
3010,84	33203,7	5	$m^2D_3 - a^4\bar{D}_3$	0	0					+	*vf*
2961,17	760,5	6	$m^2D_3 - a^2F_4$	— 1	— 1				+	+	*f*
2882,94	34676,7	4	$m^2D_3 - a^2P_2$	+ 1	+ 1					+	*f*
24,38	35395,7	8	$m^2D_2 - a^2\bar{D}_3$	0	0				+	+	*f*
2618,38	38180,2	10 *r*	$m^2D_2 - 3^2P_2$	+ 1	+ 1				+	+	*f*
2492,14	40114,0	8	$1^2S_1 - a^4P_2$	— 1	— 1	+	+	+	+	+	*m*
41,63	943,9	6	$1^2S_1 - a^4P_1$	— 1	0	+	+	+	+	+	*m*
2392,63	41782,3	8 *r*	$m^2D_2 - d_2'$	0	0	*vf*				+	*vf*
69,89	42183,1	6	$m^2D_2 - 4^2F$	— 1	?				+		
03,13	43405,7	6	$m^2D_2 - b^2F_3$	— 1	— 1				+		*f*
2293,85	581,4	8 *R*	$m^2D_3 - e_3'$	?	0	+			+	+	*f*
63,11	44173,3	6 *R*	$m^2D_2 - a_1'$	?	+ 1				+		
60,51	224,1	4	$m^2D_3 - 4^2F$	— 1	?				+		
44,24	544,3	2	$1^2S_1 - a^4\bar{D}_2$	— 2	— 1	+	+	+	+	+	*m*
2238,45	44659,9	2 *u*	$m^2D_2 - 5^2F$	— 1	?				+		*vf*
36,24	704,0	1 *u*	$m^2D_2 - b^2P_2$	+ 1	0				+		*vf*
30,10	827,1	6 *R*	$m^2D_3 - b^2F_4$	— 1	— 1	+			+	+	*vf*
27,77	874,0	6 *R*	$m^2D_2 - b^2\bar{D}_3$	0	— 1	+			+	+	*f*
25,69	915,9	2 *R*	$1^2S_1 - a^4\bar{D}_1$	— 2	0	+	+	+	+	+	*m*
15,68	45118,8	4 *R*	$m^2D_2 - b^2P_1$	+ 1	+ 1	*vf*			+	+	*vf*
14,59	141,0	6 *R*	$m^2D_3 - e_2'$	?	+ 1	+			+	+	*vf*
2199,76	445,8	3 *R*	$m^2D_3 - b^2\bar{D}_2$	0	+ 1	+					
99,60	448,6	3 *R*	$m^2D_2 - b^2F_3$	— 1	— 1	+			+	+	*f*
81,71	821,2	1 *u*	$1^2S_1 - a^2P_1$	— 1	0	+	+	+	+	+	*n*
78,95	879,3	1 *u*	$1^2S_1 - a^2P_2$	— 1	— 1	+	+	+	+	+	*n*
69,53	46078,4	2 *u*	$m^2D_3 - b_1'$	?	— 1						
65,10	172,7	1 *u*	$1^2S_1 - 5^2F$?	— 3	?	+	+	+	+	+	*f*
38,50	747,0	1 *u*	$m^2D_2 - b^2P_2$	+ 1	+ 1						
2024,33	49383,0		$1^2S_1 - 3^2P_2$	— 1	— 1	+	+	+		+	*f*

und McLay (7), von Shenstone (8) und Stücklen (9) untersucht; letztere beobachtete das Funkenspektrum unter Wasser.

Die vollständigste Arbeit, deren Resultate recht genau mit unseren übereinstimmen, ist jene von Duffendack und Black (10).

Die Tabelle I enthält die λ in ÅE, die Frequenzen aufs Vakuum bezogen, die Intensitäten in Emission, die Klassifizierung nach Shenstone und die Resultate in Absorption von Zumstein (Z), von McLennan und McLay (McL), von Shenstone (S), von Stücklen (St), von Duffendack und Black (D. B.) und schließlich von uns (L. W.). Für letztere haben wir die bereits mehrfach von uns benutzte Schreibweise angeführt; (s = stark, m = mittel, f = schwach und vf = sehr schwach).

Stücklen hält im Funkenspektrum unter Wasser die in der Tabelle II aufgeführten Linien für absorbiert und alle sollen nach Shenstone mit Ausnahme einer einzigen dem Kupfer (II) angehören (11).

Tabelle II.

λ	I	λ	I
2246,98	2 *R*	2192,24	1 *R*
42,60	2 *R*	89,60	1 *R*
18,06	1 *R*	75,01	?[1]
10,24	1	35,92	1

2. Silberspektrum. Neue Experimente und eine sorgfältige Bestimmung der dem Material des Kohleofens zugehörigen Linien, veranlassen uns festzustellen, daß keine Absorptionslinien, welche dem ionisierten Atom entsprechen, bestehen, womit der zweifelhafte Punkt, auf den wir in einer früheren Veröffentlichung aufmerksam gemacht hatten, aufgeklärt ist (12).

3. Goldspektrum. Das Absorptionsspektrum der Dämpfe dieses Metalles ist von Zumstein (13), und von McLennan und McLay (14) geprüft worden, welche nur in Absorption das Dublett $1^2S_1 - 1^2P_{1,2}$ beobachtet haben. Die Methode des Funkens unter Wasser gibt verschiedene absorbierte Linien, welche dem Niveau 1^2D_3 nach McLennan und McLay (15) entsprechen.

Die Tabelle III ist wie die Tabelle I aufgebaut. Die Kolonnen der Resultate in Absorption enthalten die Daten der Funken unter Wasser (UW), welche von McLennan und McLay erhalten wurden; die Daten des Dampfes (V) nach den erwähnten Autoren und Zumstein und schließlich unsere (L. W.) stehen in den entsprechenden Kolonnen.

Wie ersichtlich haben wir zwei neue Linien in Absorption feststellen können, die dem Niveau 1^2D_3 angehören.

4. Verwandte Metalle. Das Kupfer und Silber waren vollständig reine Metalle, welche uns von Adam Hilger in London geliefert wurden. Das Gold wurde uns liebenswürdigerweise von Herrn Dr. E. V. Zappi, dem Direktor der Abteilung für organische Chemie überlassen.

5. Diskussion der Resultate. Bekanntlich unterscheidet sich das Kupfer, auch wenn es nur ein äußeres Elektron ($4s$) hat, in seinen Eigenschaften von den Alkalien, da es die Konfiguration $3d^9 4s^2$ aufweist, welche die Niveaus $^2D_{3,2}$ ermöglicht, deren numerische Werte nur sehr wenig von jenem des Normalzustandes $^2S_1$ abweichen. Das Gleiche läßt sich vom Gold sagen. Für das Silber dagegen sind die Terme $^2D_{3,2}$ nicht bekannt, weil das Palladium, das ihm in der Tabelle der Elemente vorangeht, den Charakter eines inerten Pseudogases hat, dessen Fundamentalterm $^1S_0$ ist. Vom chemischen Standpunkte aus ist das Silber außerdem immer einwertig wie die Alkalien, was weder für das Kupfer noch für das Gold gilt.

Diesem Umstande ist es zuzuschreiben, daß das Absorptionsspektrum der Silberdämpfe in dem von uns untersuchten Abschnitt, nur das Dublett $1^2S_1 - 2^2P_{1,2}$ zeigt. Dagegen haben

Tabelle III.

λ ÅE	ν im Vakuum	I	Serie	Δl	Δj	Absorption UW.	Absorption V.	Absorption L. W.
3[illegible],78	32013,5	8	$1^2D_3 - 1^2P_3$	+ 1	+ 1	+		*f*
30[illegible],22	33002,2	8 *v*	$1^2D_3 - 1^2F_4$	— 1	— 1	+		*f*
27[illegible],26	36375,9	6	$1^2D_3 - 1^4F_4$	— 1	— 1	+		
[illegible],90	37013,7	4	$1^2D_3 - 1^2D_3$	○	○	+		
26[illegible],95	358,8	10 *R*	$1^2S_1 - 1^2P_1$	— 1	○	+	×	*m*
[illegible],49	846,1	4	$1^2D_3 - 1^2D_2$	○	+ 1	+		
2[illegible],98	41 174,0	10 *R*	$1^2S_1 - 1^2P_2$	— 1	— 1	+	×	
23[illegible],75	867,6	5	$1^2D_3 - 1^4D_4$	○	— 1	+		
[illegible],25	42070,3	4	$1^2D_3 - 2^2P_2$	+ 1	+ 1	+		
[illegible],65	492,2	6	$1^2D_3 - 1^2F_3$	— 1	○	+		

1) Nicht von Shenstone klassifiziert.

Tabelle IV.

Elemente	Spektralterme	Konfiguration	E	T	$\frac{N_1}{N}$	Charakter der beobachteten Absorptionslinien
Cu	$^2S_1$	$d^{10}\,s$	0,0		1,0	*s, m, f*
Cu	$^2D_3$	$d^9\,s^2$	1,38	2500°	1/611	*f, vf*
Cu	$^2D_2$	$d^9\,s^2$	1,63		1/1593	*f, vf*
Cu	$^2P_1$	$d^{10}\,p$	3,77		$1/408.10^5$	Nicht beobachtet
Ag	$^2S_1$	$d^{10}\,s$	0,0		1,0	*s*
Ag	$^2P_1$	$d^{10}\,p$	3,65	2300°	$1/1023.10^5$	Nicht beobachtet
Au	$^2S_1$	$d^{10}\,s$	0,0		1,0	*s, m*
Au	$^2D_3$	$d^9\,s^2$	1,13		1/191	*f*
Au	$^2D_2$	$d^9\,s^2$	2,65	2500°	1/223964	Nicht beobachtet
Au	$^2P_1$	$d^{10}\,p$	4,61		$1/20284.10^5$	Nicht beobachtet
Tl	$^2P_1$	$s^2\,p$	0,0		1,0	*s, m, f*
Tl	$^2P_2$	$s^2\,p$	0,96	1173°	1/13511	*s?, f, f?*[1])
Sn	$^3P_0$	$s^2\,p^2$	0,0		1,0	*s*
Sn	$^3P_1$	$s^2\,p^2$	0,21		1/2,9	*s, m, f*
Sn	$^3P_2$	$s^2\,p^2$	0,42	2300°	1/8,4	*s, m, f, vf*
Sn	$^1D_2$	$s^2\,p^2$	1,06		1/210	*m, f, vf*
Sn	$^1S_0$	$s^2\,p^2$	2,12		1/44843	*vf*
Sb	$^4S_2$	$s^2\,p^3$	0,0		1,0	*s*
Sb	$^2D_2$	$s^2\,p^3$	1,05		1/201	*m, f*
Sb	$^2D_3$	$s^2\,p^3$	1,22	2300°	1/475	*f*
Sb	$^2P_1$	$s^2\,p^3$	2,02		1/27585	Nicht beobachtet
Sb	$^2P_2$	$s^2\,p^3$	2,28		1/100755	*vf?*
Bi	$^4S_2$	$s^2\,p^3$	0,0		1,0	*s, m*
Bi	$^2D_2$	$s^2\,p^3$	1,41	1500°	1/55524	Nicht beobachtet
Mn	$^6S_3$	$d^5\,s^2$	0,0		1,0	*s, m, f, vf*
Mn	$^6D_5$	$d^6\,s$	2,10	2250°	1/51387	Nicht beobachtet
Ni	$^3F_4$		0,0		1,0	*s, m, f, vf*
Ni	$^3F_3$	$d^8\,s^2$	0,16		1/2,1	*s, m, f*
Ni	$^3F_2$		0,27		1/3,5	*s, m, f, vf*
Ni	$^3D_3$		0,03	2500°	1/1,15	*m, f, vf*
Ni	$^3D_2$	$d^9\,s$	0,11		1/1,66	*s?, m, f, vf*
Ni	$^3D_1$		0,21		1/2,65	*f, vf*
Ni	$^1D_2$		0,42		1/7,1	*m, f, vf?*

wir beim Golde feststellen können, daß zwei Linien bestehen, die dem Niveau $^2D_2$ entstammen; auch die Zahl der beim Kupfer in Absorption beobachteten Linien ist viel größer, weil die Niveaus $^2D_{3,2}$ sehr nahe beim Grundniveau $^2S_1$ sind.

3. Erhaltene Resultate.

1. Frühere Beobachtungen. Die experimentellen Beobachtungen, welche in unserem Institute ausgeführt wurden, haben voll und ganz die Resultate der seither zitierten Autoren bestätigt und in einzelnen Fällen erweitert.

2. Struktur der Absorptionsspektren. Die theoretischen Strukturen der Spektren, welche durch Verwendung der Theorie von Hund aufgestellt wurden, sind voll und ganz bestätigt worden. In den folgenden Abschnitten dieser Veröffentlichung werden wir die Intensität der Absorptionslinien in Funktion der Werte $\frac{N_1}{N}$ und auch der Variationen Δl, Δj und Δr untersuchen.

1) Fallen mit Bandenspektren zusammen; die Existenz dieser Linien ist zweifelhaft, besonders die Linie großer Intensität.

4. Die Zahl der angeregten Atome und die Intensität der Absorptionslinien.

1. Zusammenfassung der experimentellen Resultate. In der Tabelle IV haben wir die experimentellen Daten zusammengestellt, welche aus den bereits zitierten Arbeiten gewonnen wurden; dazu sind angegeben für jedes Element die Niveaus, aus denen die Absorptionslinien stammen, die entsprechenden Elektronen-Konfigurationen, die Werte von E, von T und von $\frac{N_1}{N}$ und der Charakter der beobachteten Absorptionslinien: s = starke Linien; m = mittlere Linien; f = schwache Linien und vf = sehr schwache Linien.

Es geht also folgende Abhängigkeit der Intensität der Absorptionslinien von den Werten $\frac{N_1}{N}$ hervor.

Starke Linien (s) für $\frac{N_1}{N} \geqq \frac{1}{10}$;

Mittlere Linien (m) für $\frac{N_1}{N} \geqq \frac{1}{210}$;

Schwache Linien (f) für $\frac{N_1}{N} \geqq \frac{1}{1600}$;

Sehr schwache Linien (vf) für $\frac{N_1}{N} \geqq \frac{1}{28000}$.

Schließlich werden keine Linien mehr beobachtet, wenn der Wert $\frac{N_1}{N}$ geringer als $\frac{1}{28000}$ ist. Diese Werte beziehen sich, mit Ausnahme des Spektrums des Thalliums, auf eine Metalldampfsäule von 15 cm, welche vom Licht durchsetzt wird.

Aus dem Experiment geht also hervor — abgesehen von einigen Anomalien, welche wir später prüfen werden —, daß gemäß der Gleichung 1 die starken Linien immer dem Fundamentalniveau angehören oder jenen, welche sich dicht dabei befinden.

2. Beobachtete Anomalien. Im Falle des Thalliums beobachtet man zwei schwache Linien und eine starke — die Gegenwart dieser letzteren ist zweifelhaft da sie mit einem Bandenspektrum zusammenfällt —, welche vom Niveau $^2P_2$ herrühren. Das Verhältnis der Atome mit dem leuchtenden Elektron in besagtem Niveau ist $\frac{1}{69500}$ für $T = 1000^0$ und $\frac{1}{13511}$ für $T = 1173^0$. Diese Tatsache ist unerklärlich unter der Beleuchtung der Theorie von Saha; möglicherweise ist sie einer Anregung zu verdanken, welche nicht rein thermisch ist.

Im Absorptionsspektrum des Antimons beobachtet man eine Linie, welche von dem Niveau $^2P_2$ herrührt; das Verhältnis der Atome mit dem leuchtenden Elektron für das erwähnte Niveau ist $\frac{1}{100755}$ für $T = 2300^0$; möglicherweise handelt es sich um eine Verunreinigung.

In unserer Veröffentlichung über das Absorptionsspektrum der Nickeldämpfe haben wir eine Hypothese aufgestellt, um zu erklären, warum die vermittelst der Gleichung 1 errechneten Werte von $\frac{N_1}{N}$ nicht mit den experimentellen Resultaten übereinstimmen, dahingehend, daß die starken Absorptionslinien von dem tiefen Niveau $^3F_4$ herrühren, dem dann die beiden anderen Niveaus ^3F folgen; die Niveaus $\bar{D}$ bilden die Ursache für nur eine starke Linie. Für die mittleren und schwachen Linien scheinen die Niveaus $\bar{D}$ vorzuherrschen.

Von allen Metallen, deren Absorptionsspektren wir untersucht haben, ist Nickel das einzigste, das tiefe Terme aufweist, welche durch verschiedene Elektronenkonfigurationen verursacht sind, indem die Terme einer Konfiguration in jene einer anderen übergreifen. Aus diesem Grunde, und auch, um eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten zu erzielen, halten wir es für notwendig, den Wert $\frac{N_1}{N}$ zu verbessern, wobei wir auch die Energie in Rechnung ziehen, welche notwendig ist, um von einer normalen Konfiguration zur anderen überzugehen (16). Wir haben demnach:

$$\frac{N_1}{N} = e^{-\frac{E + \Delta E}{RT}}, \qquad (2)$$

wobei ΔE die Energie ist, welche notwendig ist, um von der normalen Konfiguration auf die nächste, welche dem energetischen Wert nach folgt, überzugehen:

$$3d^8 4s^2 \rightarrow 3d^9 4s = \Delta E. \qquad (3)$$

Es bleibt nunmehr noch der Wert von ΔE zu bestimmen; halten wir ihn übereinstimmend mit dem Wert $^3F_4 - {}^1\bar{D}_2$, in Volt ausgedrückt, so erhält man $\Delta E = 0{,}421$ Volt. In Übereinstimmung mit (4) wäre die Zahl der Atome in den verschiedenen Niveaus $\bar{D}$, bei 2500° absolut, folgende:

Tabelle V.

	$E + \Delta E$	$\frac{N_1}{N} = e^{-\frac{E+\Delta E}{RT}}$
$^3\bar{D}_3$	0,446	1/8,0
$^3\bar{D}_2$	0,530	1/11,7
$^3\bar{D}_1$	0,632	1/19,0
$^1\bar{D}_2$	0,842	1/50,0

was besser mit den experimentellen Werten übereinstimmt.

Meggers und Walters (17) sagen, daß die Niveaus ^3D eine größere Berechtigung für das Bestehen der Absorptionslinien haben. Diese Autoren haben, vermittelst des Unterwasserfunkens, 60 Linien mit $\Sigma_i = 1160$[1]) für die Niveaus ^3F und 77 Linien mit $\Sigma_i = 2410$ für die Niveaus $^3\bar{D}$ gefunden. Diese Beobachtung stimmt mit der unsrigen überein hinsichtlich der Zahl der Linien aber nicht in bezug auf die Intensität der einzelnen Linien. Wir nehmen an, daß unsere Resultate die genaueren sind auf Grund der angewandten Versuchsmethode, und daß ganz augenscheinlich die Niveaus ^3F ein Vorrecht hinsichtlich der Existenz der starken Absorptionslinien haben.

Wenn man die Quantenwahrscheinlichkeit der Niveaus in Rechnung zieht, so verwandelt

1) Σ_i bedeutet Summe der Intensitäten der betrachteten Linien.

sich die Gleichung (1) in:

$$\frac{N_1}{N} = \frac{p_1}{p} e^{-\frac{E}{KT}}, \qquad (4)$$

wo p und p_1 die Quantenwahrscheinlichkeiten sind.

Die Korrekturen, welche durch Verwendung der Gleichung (4) einzuführen sind, sind sehr klein und in manchen Fällen gleich Null; zumal die Terme, welche gleiches j haben, von gleicher Wahrscheinlichkeit sind. Die befriedigendere Erklärung dafür, daß die Niveaus ^3F die stärksten Absorptionslinien verursachen, ist unserer Meinung nach diejenige, welche Gleichung 2 wiedergibt.

3. Die Dampfspannung. Der Einfluß dieses Faktores ist offenbar, und das typischste Beispiel seines Einflusses zeigt sich im Spektrum des Kupfers und Goldes.

Wenn es Tatsache ist, daß die Zahl der angeregten Atome für das Niveau $^2D_3$ für den Fall des Goldes größer ist als für den Fall des Kupfers, so muß man bedenken, daß die Dampfspannungen beider Elemente nach Landolt-Börnstein die folgenden sind:

Cu, $T = 2490^0$ $\quad p = 300$ mm
Au, $T = 2588^0$ $\quad p = 130$ mm,

was zur Folge hat, daß eine größere Menge Cu-Dampf und infolgedessen eine größere Zahl angeregter Atome in dem vom Lichte zurückgelegten Wege bestehen. Das ist der Grund, warum mehr Linien, welche aus dem Niveau $^2D_2$ stammen, für den Fall des Kupfers als für den Fall des Goldes existieren.

Tabelle VI.

Starke Linien, $\frac{N_1}{N} \geqslant \frac{1}{10}$.

Element	Niveau	Δl	Δj	Δp
Cu	$^2S_1$	— 1	0	0
Cu	$^2S_1$	— 1	— 1	0
Ag	$^2S_1$	— 1	0	0
Ag	$^2S_1$	— 1	— 1	0
Au	$^2S_1$	— 1	— 1	0
Tl	$^2P_1$	+ 1	0	0
Tl	$^2P_1$	— 1	— 1	0
Sn	$^3P_0$	0	— 1	0
Sn	$^3P_0$	0	— 1	+ 2
Sn	$^3P_0$	— 1	— 1	0
Sn	$^3P_1$	0	0	0
Sn	$^3P_1$	0	— 1	0
Sn	$^3P_1$	— 2	— 1	0
Sn	$^3P_1$	— 1	0	0
Sn	$^3P_1$	— 1	— 1	+ 2
Sn	$^3P_2$	— 1	0	0
Sb	$^4S_2$	— 1	— 1	0
Sb	$^4S_2$	— 1	0	0
Sb	$^4S_2$	— 1	+ 1	0
Bi	$^4S_2$	— 1	— 1	0
Bi	$^4S_2$	— 1	0	0
Bi	$^4S_2$	— 1	+ 1	0
Mn	$^6S_3$	— 1	+ 1	0
Mn	$^6S_3$	— 1	0	0
Mn	$^6S_3$	— 1	— 1	0
Mn	$^6S_3$	— 1	+ 1	0
Mn	$^6S_3$	— 1	0	0
Mn	$^6S_3$	— 1	— 1	0
Mn	$^6S_3$	— 1	+ 1	0
Mn	$^6S_3$	— 1	0	0
Mn	$^6S_3$	— 1	— 1	0
Ni	$^3F_4$	0	0	0
Ni	$^3F_4$	0	+ 1	0
Ni	$^3F_4$	— 1	— 1	0
Ni	$^3F_4$	0	0	0
Ni	$^3F_3$	— 1	— 1	0
Ni	$^3F_2$	— 1	— 1	0
Ni	$^3F_2$	0	0	0
Ni	$^3D_2$	— 1	— 1	0

5. Variation von l, j und r.

Die Tabellen VI—IX fassen für die verschiedenen Intensitäten der Absorptionslinien die Werte Δl, Δj und Δr zusammen.

Tabelle VII.

Mittlere Linien, $\frac{N_1}{N} \geqslant \frac{1}{210}$.

Element	Niveau	Δl	Δj	Δr
Cu	$^2S_1$	— 1	— 1	— 2
Cu	$^2S_1$	— 1	0	— 2
Cu	$^2S_1$	— 2	— 1	— 2
Cu	$^2S_1$	— 2	0	— 2
Cu	$^2S_1$	— 1	0	0
Cu	$^2S_1$	— 1	— 1	0
Au	$^2S_1$	— 1	0	0
Tl	$^2P_1$	+ 1	0	0
Tl	$^2P_1$	— 1	— 1	0
Tl	$^2P_2$	+ 1	+ 1	0
Sn	$^3P_1$	0	0	+ 2
Sn	$^3P_2$	0	+ 1	0
Sn	$^3P_2$	0	0	0
Sn	$^3P_2$	— 1	0	0
Sn	$^3P_2$	— 2	— 1	0
Sn	$^3P_2$	0	+ 1	0
Sn	$^3P_2$	— 1	0	+ 2
Sn	$^3P_2$	0	+ 1	0
Sn	$^1D_2$	0	0	— 2
Sb[1]	$^2D_2$	?	?	?
Sb[1]	$^2D_2$	?	?	?
Bi[1]	$^4S_2$	?	?	?
Bi[1]	$^4S_2$	?	?	?
Mn[1]	$^6S_2$	?	?	?
Ni	$^3F_4$	0	0	0
Ni	$^3F_3$	+ 1	+ 1	— 2
Ni	$^3F_3$	+ 1	+ 1	0
Ni	$^3F_3$	0	0	0
Ni	$^3F_2$	+ 1	+ 1	0
Ni	$^3D_2$	— 1	— 1	0
Ni	$^3D_2$	0	0	0
Ni	$^3D_2$	— 1	0	0
Ni	$^3D_2$	0	0	0
Ni	$^3D_2$	0	0	0
Ni	$^3D_2$	0	0	+ 2
Ni	$^3D_2$	— 1	— 1	0
Ni	$^3D_2$	— 1	0	0
Ni	$^1D_2$	0	0	0

1) Kombinationen mit noch nicht gedeuteten Termen.

Tabelle VIII.

Schwache Linien, $\frac{N_1}{N} > \frac{1}{1600}$.

Element	Niveau	Δl	Δj	Δr
Cu	$^2S_1$	— 3	?	0
Cu	$^2S_1$	— 1	— 1	0
Cu	$^2D_2$	— 1	— 1	0
Cu	$^2D_2$	+ 1	+ 1	0
Cu	$^2D_3$	0	0	0
Cu	$^2D_3$	+ 1	+ 1	0
Cu	$^2D_2$	0	— 1	0
Cu	$^2D_2$	0	— 1	0
Au	$^2D_2$	+ 1	+ 1	0
Au	$^2D_2$	+ 1	— 1	0
Tl	$^2P_1$	+ 1	0	0
Tl	$^2P_1$	— 1	— 1	0
Tl	$^2P_1$	+ 1	0	0
Tl	$^2P_1$	— 1	0	0
Tl	$^2P_1$	— 1	— 1	0
Tl	$^2P_2$	— 1	— 1	0
Tl	$^2P_2$	+ 1	+ 1	0
Sn	$^3P_1$	— 1	— 1	0
Sn	$^3P_1$	0	0	0
Sn	$^3P_2$	— 1	0	+ 2
Sn	$^3P_2$	— 2	— 1	+ 2
Sn	$^3P_2$	0	+ 1	+ 2
Sn	$^1\bar{D}_2$	+ 1	+ 1	— 2
Sn	$^1\bar{D}_2$	+ 1	+ 1	0
Sn	$^1\bar{D}_2$	— 1	0	— 2
Sn	$^1\bar{D}_2$	— 1	— 1	— 2
Sn	$^1\bar{D}_2$	0	0	0
Sn	$^1\bar{D}_2$	+ 1	+ 1	— 2
Sn	$^1\bar{D}_2$	+ 1	0	— 2
Sn	$^1\bar{D}_2$	— 1	0	0
Sn	$^1\bar{D}_2$	+ 1	0	0
Sn	$^1\bar{D}_2$	— 1	— 1	— 2
Sn	$^1\bar{D}_2$	+ 1	0	— 2
Sb	$^2\bar{D}_2$	+ 1	+ 1	— 2
Mn	$^6S_3$	— 1	+ 1	+ 2
Mn	$^6S_3$	— 1	0	+ 2
Mn	$^6S_3$	— 2	+ 1	0
Mn	$^6S_3$	— 2	— 1	0
Mn	$^6S_3$	— 3	+ 1	0
Mn	$^6S_3$	— 2	?	+ 2
Mn	$^6S_3$	— 1	0	— 2
Mn	$^6S_3$	— 1	— 1	— 2
Mn	$^6S_3$	— 2	0	0
Ni	$^3F_4$	0	+ 1	0
Ni	$^3F_4$	+ 1	+ 1	0
Ni	$^3F_4$	+ 1	+ 1	0
Ni	$^3F_4$	0	0	0
Ni	$^3F_4$	— 1	+ 1	0
Ni	$^3F_4$	— 1	0	0
Ni	$^3F_3$	0	— 1	0
Ni	$^3F_3$	0	— 1	0
Ni	$^3F_3$	+ 1	+ 1	0
Ni	$^3F_3$	0	0	0
Ni	$^3F_3$	0	— 1	0
Ni	$^3F_3$	0	0	0
Ni	$^3F_3$	0	+ 1	0
Ni	$^3F_2$	+ 1	+ 1	0
Ni	$^3F_2$	+ 1	0	0
Ni	$^3F_2$	0	— 1	0
Ni	$^3F_2$	0	— 1	0
Ni	$^3\bar{D}_3$	— 2	— 1	+ 2
Ni	$^3\bar{D}_3$	— 1	0	0
Ni	$^3\bar{D}_3$	0	+ 1	0
Ni	$^3\bar{D}_3$	— 1	0	+ 2

Tabelle VIII. (Fortsetzung).

Element	Niveau	Δl	Δj	Δr
Ni	$^3\bar{D}_3$	0	0	0
Ni	$^3\bar{D}_3$	— 1	— 1	0
Ni	$^3\bar{D}_3$	0	+ 1	0
Ni	$^3\bar{D}_3$	0	+ 1	0
Ni	$^3\bar{D}_2$	— 1	0	0
Ni	$^3\bar{D}_2$	— 1	— 1	0
Ni	$^3\bar{D}_2$	— 2	— 1	0
Ni	$^3\bar{D}_2$	0	— 1	0
Ni	$^3\bar{D}_2$	— 1	0	0
Ni	$^3\bar{D}_2$	0	+ 1	0
Ni	$^3\bar{D}_2$	0	0	0
Ni	$^3\bar{D}_2$	— 1	— 1	0
Ni	$^3\bar{D}_2$	— 1	0	0
Ni	$^3\bar{D}_2$	— 1	— 1	0
Ni	$^3\bar{D}_1$	0	0	0
Ni	$^3\bar{D}_1$	0	— 1	0
Ni	$^3\bar{D}_2$	— 1	— 1	0
Ni	$^3\bar{D}_1$	0	0	0
Ni	$^1\bar{D}_2$	— 1	— 1	0

Tabelle IX.

Sehr schwache Linien, $\frac{N_1}{N} < \frac{1}{28000}$.

Element	Niveau	Δl	Δj	Δr
Cu	$^2D_3$	0	0	— 2
Cu	$^2D_3$	— 1	— 1	0
Cu	$^2D_3$	0	+ 1	0
Cu	$^2D_2$	0	0	— 2
Cu	$^2D_2$	0	0	?
Cu	$^2D_2$	— 1	?	0
Cu	$^2D_2$	+ 1	0	0
Cu	$^2D_2$	+ 1	+ 1	0
Cu	$^2D_2$	— 1	— 1	0
Tl	$^2P_1$	+ 1	0	0
Tl	$^2P_1$	+ 1	0	0
Tl	$^2P_1$	— 1	— 1	0
Sn	$^3P_2$	— 2	0	0
Sn	$^1\bar{D}_2$	0	0	— 2
Sn	$^1\bar{D}_2$	0	— 1	— 2
Sn	$^1\bar{D}_2$	+ 1	0	— 2
Mn	$^6S_3$	— 1	— 1	— 2
Mn	$^6S_3$	— 3	0	0
Ni	$^3F_4$	0	+ 1	0
Ni	$^3F_4$	+ 1	+ 1	0
Ni	$^3F_4$	+ 1	+ 1	0
Ni	$^3F_2$	+ 1	0	0
Ni	$^3\bar{D}_2$	— 1	0	0
Ni	$^3\bar{D}_2$	— 1	— 1	+ 2
Ni	$^3\bar{D}_1$	— 1	0	— 2
Ni	$^1\bar{D}_2$	— 1	0	— 2

Die Prüfung der Tabellen VI—IX gestattet die folgenden Schlußfolgerungen zu ziehen:

1. Fast immer ist die Bedingung $\Delta l = -1$ erfüllt, was eine der Regeln von Meggers hinsichtlich der letzten Linien ist.

2. Das Vorzeichen von Δl ist das gleiche wie von Δj bei der Mehrzahl der Fälle, oder Δl

und Δj sind Null, oder es ist nur eines von ihnen Null. Die Fälle, in denen Δl und Δj von entgegengesetztem Vorzeichen sind, sind sehr selten, und treten nur in den Spektren von *Mn*, *Sb* und *Bi* auf, deren Fundamentalterme von höchster Vielfältigkeit sind und für die $l = 0$ ist. Möglicherweise ist bei allen Absorptionsspektren der Elemente, deren Fundamentalterm die vorgenannten Bedingungen vereinigt, die gleiche Bedingung vorhanden.

Die Fälle, für welche $\Delta l \geqslant 2$ und $\Delta r = 2$ ist, sind sehr selten.

Literatur.

1) R. G. Loyarte und A. T. Williams, Contribución al Estudio de las Ciencias, Serie matemático-fisica **4**, 229, 1928 und Journ. Phys. Rad. (VI), **9**, 121, 1928.
2) R. G. Loyarte und A. T. Williams, Contribuciones etc. **4**, 481, 1928 und Physik. Zeitschr. **30**, 68, 1929.
3) R. G. Loyarte und A. T. Williams, Contribuciones etc. **5**, 39, 1929 und Physik. Zeitschr., **30**, 634, 1929.
4) F. Chárola, Contribuciones etc. **5**, 203, 1929 und Physik. Zeitschr., **31**, 457, 1930.
5) W. Grotrian, Zeitschr. für Phys., **18**, 169, 1923.
6) R. V. Zumstein, Phys. Rev., **25**, 523, 1925 und **27**, 562, 1926.
7) J. C. McLennan und A. B. McLay, Proc. Royal Soc. (Canada), **19**, (sección III), 89, 1925.
8) A. G. Shenstone, Phil. Mag., **49**, 951, 1925.
9) H. Stücklen, Zeitschr. für Phys., **34**, 562, 1925.
10) O. S. Duffendack und J. G. Black, Phys. Rev., **34**, 35, 1929.
11) A. G. Shenstone, Phys. Rev., **27**, 380, 1927.
12) Contribuciones etc. **4**, 494, 1928 und Physik. Zeitschr., **30**, 73, 1929.
13) R. V. Zumstein, Phys. Rev., **25**, 523, 1925.
14) J. C. McLennan und A. B. McLay, Proc. Royal Soc. (A), **112**, 102, 1926.
15) J. C. McLennan und A. B. McLay, l. c. zitiert.
16) A. T. Williams, Contribuciones, usw. **5**, 52, 1929 und Nature, **124**, 373, 1929.
17) Meggers und Walters Jr., Scient. Papers B. of Standards, **22**, 221, 1927.

La Plata, Instituto de Física de la Universidad, 1. November 1931.

(Eingegangen 17. November 1931.)

Versuche zum Nachweis einer Polarisation der Elektronen[1]).

Von E. Rupp.

(Aus dem Forschungs-Institut der AEG.)

Unter Polarisation der Elektronen soll im folgenden eine ungleichförmige Winkelverteilung zweifach reflektierter Elektronen verstanden werden, die ihre Ursache im Vorhandensein eines magnetischen Moments des Elektrons hat.

Die Versuche des Verfassers umfassen zwei verschiedene Anordnungen.

A. Zweimalige Reflexion bei streifendem Einfall des Elektronenstrahls.

B. Polarisation des Elektronenstrahls durch Streuung unter 90° und darauffolgenden Durchgang des Strahls durch eine dünne Folie.

In der vorliegenden Arbeit soll über die experimentelle Anordnung und über die Ergebnisse dieser Versuche berichtet werden. Eine ausführliche Veröffentlichung erfolgt später.

1. Reflexion bei streifendem Einfall.

Die früher beschriebenen Versuche[2]) über Reflexion an Gold und an Beryllium bei 80 kV wurden fortgesetzt mit einer neuen Versuchsröhre. Der Glanzwinkel war für beide Reflektoren etwa 10′.

Der Justierung der Reflektoren wurde besondere Beachtung geschenkt. Zunächst wurde ihre Stellung zueinander mittels eines Lichtstrahls geprüft. Darauf wurde in dem Auffängerkäfig der Röhre eine lichtelektrische Zelle mit *Mg*-Kathode eingesetzt und das an den Reflektoren reflektierte Licht eines Wolframfadens in Abhängigkeit vom Azimutwinkel gemessen. Die Unsymmetrie infolge Fehler der Justierung wurde so zu 1—2 Proz. bestimmt.

Die Polarisationsversuche wurden auf *Al*, *Ni*, *W* und *Th* als Reflektormetall ausgedehnt. Die früheren Versuche mit *Be* und *Au* wurden nachgeprüft. Auf die Konstanz der Glühelektronen-Emission wurde besonders geachtet. Die Versuchsspannung am Glühdraht betrug 80 kV. Die langsamen Sekundär-Elektronen wurden durch ein Gegenfeld von 100 V von dem Auffänger abgehalten. Anstelle der Aufladezeit des Elektrometers wurde der reflektierte Elektronenstrom nach Verstärkung mittels eines Röhrenvoltmeters unmittelbar gemessen, so daß die persönlichen Fehler im Abstoppen der Stoppuhr wegfielen.

1) Erweiterter Vortrag auf der Tagung der D. Physik. Ges. Bad Elster, Sept. 1931.
2) E. Rupp, Zeitschr. f. Phys. **61**, 158, 1930.

Die Ergebnisse sind folgende: An *Be*, *Al* und *Ni* wurde keine ungleichförmige Winkelverteilung der zweimal reflektierten Elektronen gefunden, die über die Fehlergrenze der Versuche von 2—5 Proz. hinausging. Hingegen war für *W*, *Au* und *Th* eine ungleichförmige Verteilung in dem Sinne feststellbar, daß die zweimal reflektierte Elektronenmenge ein Maximum hatte, wenn die Normalen der Reflektoren nach der gleichen Seite wiesen, hingegen ein Minimum in der gekreuzten Stellung der Reflektoren. Die volle Periode der ungleichförmigen Verteilung ist also 360°. Die Größe der ungleichförmigen Verteilung betrug für *W* 6—8 Proz., für *Au* 9—11 Proz., für *Th* 12—14 Proz. Die Polarisation steigt also mit wachsender Ordnungszahl der Reflektoren an.

Mit Kanalstrahlen (Wasserstoff bei 20 kV Entladungsspannung) wurde keine ungleichförmige Verteilung gefunden. Hierbei war der Erzeugungsraum vom Beobachtungsraum durch einen engen Spalt getrennt. Gemessen wurde der positive Strom zum Auffänger.

Mit einer weiteren Versuchsröhre wurden Versuche bei etwa 10° Glanzwinkel an Goldreflektoren durchgeführt. Für Elektronen von 80 kV war hierbei eine ungleichförmige Verteilung der reflektierten Elektronen innerhalb der Fehlergrenze von 3—6 Proz. nicht vorhanden. Dieser Versuch scheint dafür zu sprechen, daß die Polarisation bei streifendem Einfall durch Reflexion am Flächengitter der verwendeten Metalle hervorgerufen wird[1]).

2. Polarisation bei 90° Streuwinkel und nachfolgender Durchstrahlung einer Folie.

Vor einiger Zeit hat G. P. Thomson[2]) Versuche beschrieben, bei denen ein Elektronenstrahl zweimal durch eine dünne Folie hindurchgeht und die Beugungserscheinung nach Durchstrahlen der 2. Folie zur Feststellung einer Polarisation verwendet wird. Die Versuche an *Au*-Folien bei 65 kV waren negativ[3]).

Der Verfasser hat diese Versuche in der Weise abgeändert[4]), daß ein Elektronenstrahl von 220 kV zunächst an *Au* unter einem Streuwinkel von 90° reflektiert wird und darauf eine dünne *Au*-Folie durchsetzt.

Eine Ausführung der Versuchsröhre ist in Fig. 1 schematisch wiedergegeben[1]). Die Elektronen werden zwischen dem Glühdraht *G* und dem Blendensystem B_1 beschleunigt. Alle Metallteile nach B_1 sind geerdet. Die Blendenröhre B_1 besteht aus 3 Schlitzblenden (0,2 × 5 mm), deren breite Seite in der Zeichenebene liegt.

An dem Goldblech *R* werden die Elektronen unter einem Streuwinkel von 90° reflektiert. Die Reflexion bedingt eine außerordentliche Intensitätsverminderung des Strahls, ebenso wird

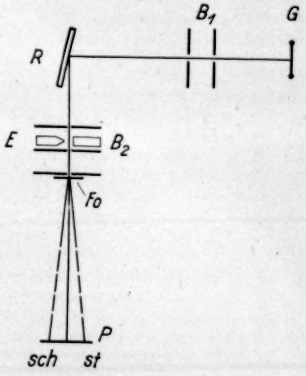

Fig. 1. Schema der Versuchsröhre.

ein großer Teil der Elektronen mehrfach gestreut und erleidet dabei Geschwindigkeitsverluste. Um die in Richtung der Blenden B_2 gestreute Elektronenmenge zu steigern, ist der Reflektor *R* unter einem Winkel von etwa 20° zur Richtung RB_2 geneigt, so daß aus der Blickrichtung B_2 die Projektion der Schlitzblende B_1 auf *R* stark verkürzt erscheint. Um aus dem Elektronenstrahl die Elektronen mit Geschwindigkeitsverlusten heraus zu sondern, wird ein elektrisches Feld $\mathfrak{E}$ innerhalb der Blendenröhre B_2 angewendet[2]). Einer Platte von 4 × 4 mm steht eine Schneide in etwa 1 mm Abstand gegenüber. Die erste Blende der Röhre B_2 hat 0,3, die beiden folgenden haben 0,1 mm Durchmesser. Die Blendenröhre ist 100 mm lang. Unmittelbar auf der 3. Blende aufgelagert befindet sich die dünne Folie *Fo*.

1) Die Mottsche Theorie der Elektronenpolarisation ist auf diese Versuche nicht anwendbar.

2) G. P. Thomson, Nature **126**, 842, 1930.

3) Derartige Versuche haben zuerst H. Mark und R. Wierl vorgeschlagen (Naturw. **18**, 778, 1930).

4) E. Rupp, Naturwiss. **19**, 109, 1931.

1) Es wurden vier verschiedene Versuchsröhren benutzt. Eingehende Zeichnungen der Röhren sollen später veröffentlicht werden.

2) Das transversale Magnetfeld, das infolge der Geschwindigkeit *v* der Elektronen durch das elektrische Feld $\mathfrak{E}$ entsteht, ist zu klein und wirkt auf einer zu kurzen Wegstrecke, um die Polarisation beeinflussen zu können.

Der Abstand des photographischen Films P ist verschieden. Er beträgt 320, 350 und 650 mm. Die Lage des Films wird durch Spitzen, in die er eingestochen wird, auf dem Halter fixiert.

Die Belichtungszeiten der Aufnahmen liegen in der Größenordnung einer Stunde.

Mit Elektronen von 220 kV werden mit dieser Anordnung Aufnahmen erhalten, wie Fig. 2 zeigt. Längs der Beugungsringe ist ein

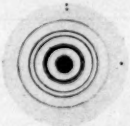

Fig. 2. Gold. Polarisation bei 240 kV. Rechts Minimum.

ungleichförmiger Verlauf der Schwärzung festzustellen. Die Schwärzung ist am stärksten auf der Filmseite, wo zweimalige Reflexion nach derselben Richtung stattgefunden hat (siehe die Stelle *st* in Fig. 1). Die volle Periode der ungleichförmigen Schwärzung beträgt 360°.

Im folgenden sei dieser ungleichförmige Schwärzungsverlauf als Polarisation bezeichnet. Der Nachweis, daß er mit dem magnetischen Moment des Elektrons ursächlich zusammenhängt, soll weiter unten erbracht werden.

Die Polarisation hängt nicht zusammen mit einer Faserstruktur der Folie. Wird nämlich die Folie in ihrer Ebene gedreht, so bleibt die Polarisation erhalten. Wohl aber überlagert sich in manchen Aufnahmen eine Faserstruktur über die Polarisation. Solche Aufnahmen werden bei einer quantitativen Auswertung der Erscheinung ausgeschieden. Ebenso entsteht manchmal, meist infolge einer kurzen Glimmentladung, ein keilförmiger Schwärzungsuntergrund, wobei die Keilkante in zufälliger Weise einmal auf Seite des Minimums oder des Maximums der Schwärzung liegen kann. Auch diese Aufnahmen eignen sich nicht zur quantitativen Auswertung.

Die Polarisation ist ebenso unabhängig von der Stellung des monochromatisierenden elektrischen Feldes $\mathfrak{E}$ zur Zeichenebene der Fig. 1.

Die Zeichenebene der Fig. 1 soll im folgenden als Einfallsebene E bezeichnet werden.

In Fig. 3 ist eine Aufnahme entsprechend der Fig. 2 unter verschiedenen Azimutwinkeln durchphotometriert worden. Mit 0° sei der Schnitt durch Fig. 2 senkrecht zur Einfallsebene E bezeichnet, mit 90° der Schnitt parallel E. Man erkennt aus den Photometerkurven, daß eine Polarisation für die inneren Beugungsringe kaum festzustellen ist. An den weiter außen liegenden Ringen wird die Polarisation jedoch sehr deutlich, so besonders an dem Doppelring 110 120. Jedoch darf man daraus nicht auf eine starke Abhängigkeit der Polarisation vom Einfallswinkel schließen. Vielmehr scheint diese Abhängigkeit hauptsächlich durch die Schwärzungskurve der Elektronen bedingt zu sein. Für die schnellen Elektronen von 200 kV steigt die Schwärzungskurve sehr steil zur Sättigung an. Für die inneren Ringe ist bereits Sättigung erreicht, während die Schwärzung der äußeren Ringe gerade im steilen Anstieg der Schwärzungskurve liegt. Es ist sehr wohl möglich, und Aufnahmen bei kleinen Belichtungszeiten sprechen dafür, daß die Polarisation auch für die inneren Ringe vorhanden ist, wenn auch wohl in geringerem Grade. Jedenfalls kann aus dem Schwärzungsverhältnis nicht auf das Intensitätsverhältnis der Polarisation geschlossen werden. Auch ist zu beachten, daß die Kurven der

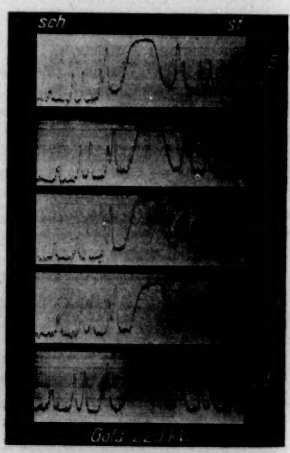

Fig. 3. Photometrierung einer Aufnahme entsprechend Fig. 2. unter verschiedenen Azimutwinkeln.

Fig. 3 lediglich Elektrometerausschläge darstellen und daß für das benutzte Zeisssche Registrier-Photometer Elektrometerausschläge und Schwärzungen einander nur in einem engen Bereich proportional sind.

Die Erscheinung der Polarisation konnte bisher mit 4 verschiedenen Ausführungen der Versuchsröhren auf etwa 100 Aufnahmen festgestellt werden. Die Lage des Minimums war hierbei stets dieselbe. Die Fehlergrenze in der Festlegung des Minimums beträgt $\pm 15°$ nach den bisherigen Auswertungen.

Es entsteht die Frage: wie hängt die Polarisation von der Strahlgeschwindigkeit und von der Natur des Reflektormetalls ab. Hierüber geben die Fig. 4a und 4b Auskunft. In Fig. 4a wird die Strahlgeschwindigkeit variiert. Als Reflektor und als Folie dient Gold. Ordinate der Kurven sind die Verhältnisse S_0/S_{180} der Elektrometerausschläge im Maximum S_0 und im Minimum S_{180} der Schwärzungskurve. Die Belichtungszeiten waren bei den Aufnahmen

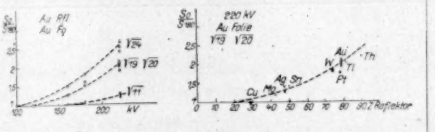

Fig. 4. Abhängigkeit der Polarisation.
a) von der Strahlgeschwindigkeit
b) vom Reflektormetall.

stets dieselben. Man erkennt, daß das Verhältnis S_0/S_{180} mit zunehmender Strahlgeschwindigkeit von 100—240 kV ansteigt und zwar stärker als linear. Die Polarisation wird erst für Geschwindigkeiten über 150 kV deutlich feststellbar. Die Werte von S_0/S_{180} erreichen 2,5 für den Ring $\sqrt{24}$. Es sei nochmals betont, daß S_0/S_{180} nicht das Intensitätsverhältnis der Polarisation darstellt, daß also der Gang des Polarisationsgrades mit der Strahlgeschwindigkeit noch nicht bekannt ist.

Photometerkurven an *Au* mit 100 kV-Elektronen sind in Fig. 5 wiedergegeben. Sie zeigen,

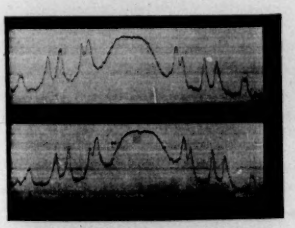

Fig. 5. Gold bei 100 kV. Keine Polarisation.

daß die Schwärzungen parallel und senkrecht der Einfallsebene innerhalb der Fehlergrenzen keine Ungleichförmigkeit aufweisen.

Bei der Versuchsreihe der Fig. 4b werden Elektronen von 220 kV an verschiedenen Metallen reflektiert. Der Analysator ist hierbei stets eine Goldfolie. Die Versuche mit leichten Metallen als Reflektoren gestalteten sich dadurch schwierig, daß die Belichtungszeiten sehr gesteigert werden mußten. Das Reflexionsvermögen für diese schnellen Elektronen nimmt also mit abnehmender Ordnungszahl des Reflektors sehr stark ab. So war es nicht möglich, mit *Al* als Reflektor und als Folie nach 5-stündiger Belichtung Beugungsringe zu erhalten. Die Fig. 4b läßt den Anstieg des Verhältnisses S_0/S_{180} mit steigender Ordnungszahl des Reflektors für den Ring $\sqrt{19}$ $\sqrt{20}$ *Au* erkennen. Die Polarisation fehlt für *Al* und *Cu*. Sie ist gering für *Mo*, *Ag* und *Sn*, deutlich hingegen für *W*, *Pt*, *Au*, *Tl* und *Th*. Daß die Punkte für *Pt* und *Th* unterhalb der gestrichelten Kurve liegen, dürfte vielleicht dadurch kommen, daß die S_0/S_{180}-Werte hierbei in einem anderen Teil der Schwärzungskurve liegen als für *W* und *Au*.

Wie erwähnt, kann über die Abhängigkeit der Polarisation vom Ablenkungswinkel der Beugungskreise keine Aussage gemacht werden, solange nicht die Schwärzungskurven der Elektronenstrahlen bekannt sind.

3. Beeinflussung der Polarisation durch äußere magnetische Felder.

(Versuche gemeinsam mit L. Szilard[1].)

Es bleibt der Nachweis zu erbringen, daß die beschriebenen Erscheinungen der Elektronen-Polarisation mit dem magnetischen Moment des Elektrons zusammenhängen. Werden durch den Streuvorgang am Reflektor *R* die Achsen der Elektronenkreisel ausgerichtet, so muß durch ein magnetisches Feld zwischen Reflektor *R* und Folie *Fo* diese Ausrichtung beeinflußt werden können.

Hierbei ist zu unterscheiden zwischen dem Einfluß eines longitudinalen und eines transversalen Magnetfeldes.

a) Beeinflussung der Polarisation durch ein longitudinales Magnetfeld.

Die Versuchsröhre ist in Fig. 6 schematisch dargestellt. Zwischen der ersten und der 3. Blende der Fig. 6 ist eine Magnetspule angebracht, deren Achse mit der Strahlrichtung zusammenfällt. Die Spule ist bei einer Versuchsröhre 5 cm, bei der anderen Versuchsröhre 10 cm lang. Der mittlere Durchmesser der 2. Spule beträgt 25,5 mm. Die Spule hat 2500 Windungen. Die Feldstärke in der Spule wird topographisch vermessen mittels einer Probespule. Der Kraftlinienfluß nach außen ist durch Eisenpanzerung am Spulenende abgeschirmt. Herrscht im Innern der Spule eine mittlere Feldstärke von 500 Gauß, so beträgt die Feldstärke außerhalb unmittelbar am Ende des Eisenpanzers 20—30 Gauß.

1) E. Rupp und L. Szilard, Naturw. **19**, 422, 1931.

Mit dieser Anordnung wurden Beugungsbilder erhalten, wie sie in der früheren Veröffentlichung von Szilard und dem Verfasser wiedergegeben sind[1]). Hier soll die Auswertung

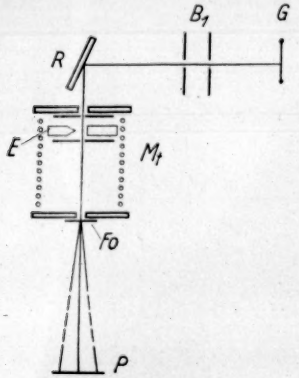

Fig. 6. Schema der Versuchsröhre mit magnetischem Längsfeld.

der Photometerkurven solcher Aufnahmen mitgeteilt werden, die mit einer anderen Versuchsröhre erhalten wurden.

Im Polardiagramm werden die Elektrometerausschläge, wie sie den Photometerkurven entnommen werden, als Funktion des Azimutwinkels aufgetragen.

Magnetfeld 0 Gauß. Fig. 7. Die Einfallsebene ist mit 0^0—180^0 bezeichnet. Der Stellung 0^0

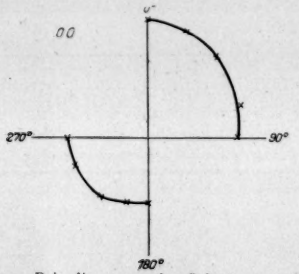

Fig. 7. Polardiagramm der Schwärzung ohne Magnetfeld.

entspricht die stärkste Schwärzung (*st* in Fig. 1). Bei 90^0 und 270^0 sind die Schwärzungen innerhalb der Fehlergrenze einander gleich.

Magnetfeld + 270 Gauß. Fig. 8a. Das angegebene Magnetfeld ist ein Mittelwert auf einer Wegstrecke von 10 cm. Der Fehler im Mittelwert beträgt etwa $\pm$ 5 Proz. In der Spulenmitte beträgt hierbei die Feldstärke 292 Gauß, am Ende innerhalb der Spule 240 bzw. 236 Gauß. Aus Fig. 8a erkennt man, daß eine Drehung der Polarisation um 90^0 stattgefunden hat gegenüber der Lage in Fig. 7. In der Einfallsebene sind die Schwärzungen für 0^0 und 180^0 einander gleich. Die Schwärzung

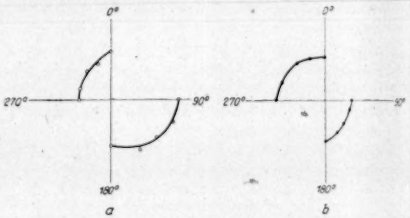

Fig. 8. Polardiagramm der Schwärzung mit longitudinalem Magnetfeld. a) + 270 Gauß, b) — 270 Gauß.

ist am größten für 90^0. Die Drehung der Polarisation erfolgt im Sinne des Stromumlaufs in der Magnetspule (Stromrichtung vom positiven zum negativen Pol).

Magnetfeld — 270 Gauß. Fig. 8b. Bei Umkehrung des Magnetfeldes kehrt sich auch die Drehung der Polarisation um. Das Maximum der Schwärzung liegt jetzt bei 270^0.

Durch diese Versuche ist somit der Nachweis erbracht, daß die im Abschnitt 2 beschriebene Erscheinung der Elektronenpolarisation mit dem magnetischen Moment des Elektrons zusammenhängt. Eine quantitative Auswertung der Aufnahmen ergibt:

Zur Drehung der Polarisation um 90^0 ist die magnetische Feldstärke

$$\mathfrak{H}_{90} = \frac{\pi v m_0 c}{2 e l \sqrt{1-\beta^2}}$$

erforderlich[1]).

Für 220 kV ist $v/c = 0{,}7$; die Wegstrecke ist $l = 10$ cm. Zu einer Drehung um 90^0 ist daher ein Magnetfeld $\mathfrak{H} = 270$ Gauß erforderlich. Der experimentell gefundene Wert stimmt bis auf $\pm$ 15 Proz. mit dem berechneten $\mathfrak{H}$ überein. Die Genauigkeit ist dadurch beschränkt, daß sich das Minimum der Polarisation über einen gewissen Winkelbereich erstreckt. Eine genaue Auswertung der Aufnahmen wird später gegeben.

1) a. a. O.

1) E. Fues und H. Hellmann, Physik. Zeitschr. **31**, 465, 1930.

b) Beeinflussung der Polarisation durch ein transversales Magnetfeld.

Das Schema der Versuchsanordnung gibt Fig. 9. Zwischen der ersten und der dritten Blende der Fig. 1 wird ein transversales Magnetfeld M_t angebracht. Die 2. Blende der Fig. 1 fällt fort, ebenso das monochromatisierende Feld $\mathfrak{E}$. Hingegen wird die Ablenkung des

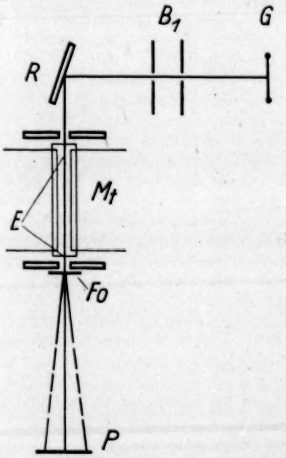

Fig. 9. Schema der Versuchsröhre mit magnetischem Querfeld.

Elektronenstrahls durch das transversale Magnetfeld kompensiert durch ein elektrisches Feld $\mathfrak{E}'$, das senkrecht zu M_t steht. Dieses elektrische Feld dient jetzt gleichzeitig zur Monochromatisierung des Elektronenstrahls. Die Elektroden des elektrischen Feldes sind 100 mm lang und 5 mm breit, der Elektrodenabstand beträgt 4 mm. Um daher die Ablenkung eines Elektronenstrahls von 220 kV bei einem Magnetfeld von 770 Gauß zu kompensieren, muß an den Elektroden eine Spannung von 64 kV angelegt werden, entsprechend der Gleichung $\mathfrak{E}' = 300 \frac{v}{c} \mathfrak{H}$. Diese Spannung wird einem Spannungsteiler aus Schiefstäben entnommen. Zur Justierung und zur Abgleichung der Kompensation für verschiedene Strahlgeschwindigkeiten wird an Stelle des Ansatzes von R bis G der Versuchsröhre Fig. 9 eine Röhre mit Glühdraht in der Verlängerung des Strahls durch die Blenden B_2 angesetzt. Reflektor und Folie sind dabei herausgenommen.

Der Abstand der Polschuhe des Magneten M_t beträgt 6 mm. Der Magnet kann unter beliebige Winkel zur Achse des Elektronenstrahls eingestellt werden. Das Feld war nach außen abgeschirmt.

Hier soll über Versuche berichtet werden, bei denen die magnetischen Feldlinien einmal senkrecht zur Einfallsebene, das andere Mal parallel zur Einfallsebene E stehen. Die wirksame Wegstrecke l ist 10 cm.

1. Fall $\mathfrak{H} \perp E$. Als Reflektor und Folie wird Gold verwendet. Die Strahlgeschwindigkeit ist 220 kV. In Fig. 10 sind 2 Photometerkurven dargestellt für den Schnitt parallel der

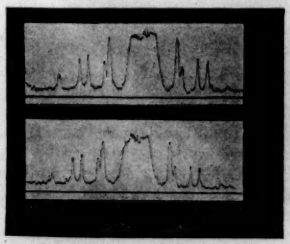

Fig. 10. Magnetisches Querfeld senkrecht zur Ebene der Fig. 6.

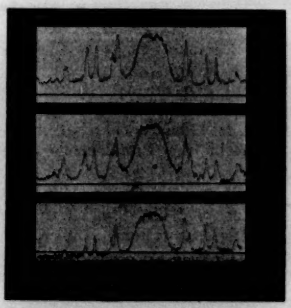

Fig. 11. Magnetisches Querfeld parallel der Ebene der Fig. 6.
Bei 380 Gauß Verschwinden } der Polarisation.
Bei 770 Gauß Umklappen }

Einfallsebene, also in der Spur des Films P in Fig. 1. Bei 0 Gauß liegt die stärkste Schwärzung links. Bei 770 Gauß liegt ebenfalls die stärkste Schwärzung links. Dasselbe gilt für die hier nicht veröffentlichten Aufnahmen bei 380 Gauß. Ein transversales Magnetfeld senkrecht zur Einfallsebene bringt also keine merklichen Änderungen in der Lage der Polarisation hervor.

2. Fall $\mathfrak{H} \parallel E$. Hier sollen 3 Photometerkurven für 0, 380 und 770 Gauß mitgeteilt werden (Fig. 11). Für 0 Gauß ist die stärkste Schwärzung rechts in Fig. 11 zu erkennen. Für 380 Gauß sind die Schwärzungen rechts und links nahezu gleich groß. Die Polarisation ist also verschwunden. Für 770 Gauß erkennt man links die stärkste Schwärzung. Es hat also ein Umklappen der Polarisation stattgefunden. Die 3 Aufnahmen der Fig. 12 lassen das Verschwinden und Umklappen der Polarisation deutlich übersehen.

0 Gauß 380 Gauß 770 Gauß

Fig. 12. Polarisation an Gold bei 220 kV im magnetischen Längsfeld.

Es konnte festgestellt werden, daß bei einem Magnetfeld von 380 Gauß für Elektronen von 240 kV die Polarisation noch nicht vollens verschwunden ist, und daß sie unter den gleichen Umständen für Elektronen von 200 kV teilweise schon umgeklappt ist.

Durch diese Versuche im transversalen Magnetfeld senkrecht und parallel der Einfallsebene ist der oben unter 3a) geführte Nachweis eines ursächlichen Zusammenhangs zwischen der ungleichmäßigen Schwärzungsverteilung und dem magnetischen Moment des Elektrons erneut bestätigt. Darüber hinaus ist festgestellt, daß die Achsen der Elektronenkreisel im wesentlichen senkrecht zur Einfallsebene ausgerichtet sind.

Ebenso wie für den Fall des longitudinalen Feldes ist auch für das transversale Feld H_t eine quantitative Auswertung möglich. Für den Fall der Kompensation von elektrischem und magnetischem Feld verschwindet die Polarisation, wenn

$$H_t = \frac{\pi v m_0 c}{2 e l (1 - \beta^2)}$$

ist.

Die errechnete Feldstärke von 380 Gauß ($l = 10$ cm, $\beta = 0{,}7$) ist auf $\pm$ 15 Proz. in Übereinstimmung mit dem Verschwinden der Polarisation bei 380 Gauß. Die genaue Auswertung der Aufnahmen soll später veröffentlicht werden.

Zusammenfassung.

Es werden Versuche und Ergebnisse über die Polarisation der Elektronen 1. bei streifender Reflexion, 2. bei Streuung unter 90° und Durchstrahlung einer dünnen Folie mitgeteilt.

1. Die Versuche bei streifender Reflexion ergeben nach eingehender Prüfung der Fehlerquellen eine ungleichmäßige Reflexion von 6—8 Proz. an W, von 9—11 Proz. an Au und von 12—14 Proz. an Th für Elektronen von 80 kV. An Be, Al und Ni ist innerhalb der Fehlergrenze der Versuche von 3—5 Proz. keine Polarisation festzustellen.

Wasserstoffkanalstrahlen von 20 kV-Entladungsspannung zeigen keine Polarisation.

2. Bei der Streuung von 220 kV Elektronen an Au unter 90° und darauf folgender Durchstrahlung einer Goldfolie wird ein ungleichförmiger Schwärzungsverlauf in den Beugungsringen gefunden mit einem Maximum für Elektronen, die zweimal in der gleichen Richtung gestreut wurden. Die Versuchsanordnung wird beschrieben. Die Abhängigkeit der Polarisation von der Strahlgeschwindigkeit und von der Natur des Reflektormetalls wird in Fig. 4 dargestellt.

Durch Beeinflussung der Polarisation durch äußere Magnetfelder wird nachgewiesen, daß die Polarisation mit dem magnetischen Moment des Elektrons ursächlich zusammenhängt. So tritt durch ein longitudinales Magnetfeld eine Drehung der Polarisation ein. Durch ein transversales Magnetfeld parallel der Einfallsebene wird die Polarisation zunächst zum Verschwinden und bei Steigerung des Feldes zum Umklappen gebracht, während ein transversales Magnetfeld senkrecht zur Einfallsebene ohne merklichen Einfluß auf die Lage der Polarisation ist.

Die quantitative Auswertung der Beeinflussung durch äußere Magnetfelder ist innerhalb von $\pm$ 15 Proz. in Übereinstimmung mit den errechneten Werten. Die Achsen der Magnet-Elektronen sind vorzugsweise senkrecht zur Einfallsebene orientiert.

Berlin, 26. November 1931.

(Eingegangen 3. Dezember 1931.)

Ramaneffekt und Molekülbau einiger einfacher anorganischer Substanzen.

Von A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch.

Wir berichten im folgenden über die Ramanspektren von Ammoniak NH_3, Schwefeldioxyd SO_2, Schwefelwasserstoff SH_2 und Kohlenoxysulfid COS und über die aus diesen und aus Ultrarotmessungen zu ziehenden Schlüsse über die Molekülkonstanten der zuletzt genannten drei Substanzen. Als Versuchsobjekte standen uns einige der von der Firma Schering-Kahlbaum in den Handel gebrachten Röhrchen mit unter Druck verflüssigten Gasen zur Verfügung; der genannten Firma, die uns diese Demonstrationsröhrchen leihweise überlassen hat, sprechen wir auch an dieser Stelle unseren herzlichen Dank aus. Versuche mit Butan, Nitrosylchlorid, Stickstofftetroxyd fielen negativ aus; bei Butan aus unbekannten Gründen, bei den beiden anderen Substanzen wegen ihrer tiefen Färbung. Über die verwendete Versuchstechnik haben wir bereits an anderer Stelle berichtet, wo wir die Anordnung für die Beobachtung an nur teilweise gefüllten Röhrchen mit kleinem Innendurchmesser ($2r = 3$ bis 6 mm) ausführlich beschrieben[1]); als Versuchsobjekt diente damals ein mit verflüssigtem Cl_2 beschicktes Kahlbaumsches Demonstrationspräparat.

Tabelle I.
Ammoniak NH_3.

ν'	I	Zuordnung
24176	3b	$q - 3212$
24148	3	$Hg; p - 3205$
24088	5b	$q - 3300$ (o)
24053	1	$p - 3300$
23998	3b	$q - 3390$
23114	0	$k - 1591$
21498	4b	$k - 3207$
21411	5b	$k - 3294$
21341	1	$e - 1597$
21322	2b	$k - 3383$
21226	1/2	$i - 3290$
19732	2b	$e - 3206$
19640	3b	$e - 3298$
19546	0	$e - 3392$

Ammoniak NH_3. Tabelle I enthält die kombinierten Angaben von zwei mit ungefiltertem Licht und 6 bzw. 9 Stunden Exposition, 0,7 bzw. 0,5 mm Spaltweite, 20° C. erhaltenen Aufnahmen; es ergaben sich mittelstarke Streuspektren auf starkem Untergrund. Einen Überblick über die bisher an NH_3 erhaltenen Ergebnisse ermöglicht die anschließende Vergleichstabelle II; dabei sei bezüglich der Literaturangaben verwiesen auf S.R.E.[2]) p. 127. Aus dieser Zusammenstellung folgt, daß von keinem der bei Zimmertemperatur arbeitenden Beobachter der von Daure bei tiefer Temperatur erhaltene Befund bestätigt werden konnte. Die niederste Frequenz bei 1070 wurde zwar von Bhagavantam als schwache diffuse Bande bemerkt, konnte aber nicht ausgemessen werden; bei uns fehlt sie. Dagegen finden wir die Linie $\Delta\nu = 1594$ zweimal, allerdings recht schwach, im Spektrum vertreten, während sie bei Bhagavantam fehlt. Bezüglich der Intensität der drei hohen Frequenzen wird übereinstimmend angegeben, daß sie bei Zimmertemperatur verschieden sei, während sie von Daure als für alle gleich bezeichnet wird. Die Schlußfolgerungen, die Bhagavantam daraus auf den Assoziationszustand zieht, mögen undiskutiert bleiben, bis der Dauresche Befund nachgeprüft und bis die Frage geklärt ist, was eigentlich die Dreifachheit der im Gaszustand nur einfachen

Tabelle II.
Vergleichstabelle zu Ammoniak.

Autor	Aggreg.-Zustand	Ramanfrequenzen in cm^{-1}				
Wood	gasförmig	—	—	—	3333	—
Dickinson-Dillon-Rasetti	gasförmig	—	—	—	3334	—
Carrelli-Pringsheim-Rosen	wässr. Lösung	—	—	—	3314 (3)	3385 (3)
Daure	flüss. tiefe Temperatur	1070 (s)	1580 (s)	3210 (st)	3310 (st)	3380 (st)
Dickinson-Dillon-Rasetti	flüss. Zimmer-Temp.	—	—	3214 (st)	3298 (s. st.)	—
Bhagavantam	flüss. Zimmer-Temp.	Bde	—	3216 (2)	3304 (4)	3380 (o)
Dadieu-Kohlrausch	flüss. Zimmer-Temp.	—	1594 (1/2)	3208 (4b)	3296 (5b)	3388 (2b)
Mittel	verflüssigt	1070 (1/2)	1587 (1/2)	3212 (4)	3302 (6)	3383 (2)

[1]) A. Dadieu, K. W. F. Kohlrausch, Wien. Ber. 139, 717, 1930.

[2]) S.R.E. als Abkürzung für das Buch „Der Smekal-Ramaneffekt" von K. W. F. Kohlrausch, Springer 1931.

Linie $\Delta\nu = 3333$ zu bedeuten hat (vgl. S.R.E. p. 205).

Schwefeldioxyd SO_2. Zwei Aufnahmen im gefilterten Licht bei 20° C., 0,05 bzw. 0,07 mm Spaltweite und 10 bzw. 20stündiger Exposition gaben auf mittelschwachem Untergrund ein Streuspektrum aus 4 Linien, die in Tabelle III angegeben sind.

Tabelle III.
Schwefeldioxyd SO_2.

ν'	J	Zuordnung
22415	0, s. diff.	c — 523
21848	2	f — 1147
21794	8	e — 1144
21612	1b	e — 1324

Die bisher an SO_2 gefundenen Werte sind in der nachfolgenden Vergleichstabelle IV zusammengestellt (Literatur: S.R.E. p. 352 unter XXII/7). Wegen der im allgemeinen geringen Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Ober- und Kombinationstönen im Ramaneffekt sind, wie schon Mecke[1]) und Placzek[2]) betonten, diese Frequenzen als Grundfrequenzen anzusehen. Von den beiden höheren Frequenzen gehört eine zur symmetrischen, die andere zur unsymmetrischen Dreiecksschwingung (vgl. Fig. 1); aus den Placzekschen (l. c.) Auswahlregeln folgt, daß die symmetrische im Ramaneffekt intensiver ist. Daraus ergibt sich die in der Figur gegebene Zuordnung der Frequenzen zu den möglichen Schwingungsformen, nämlich $\omega_1 = 1334$, $\omega_2 = 1145$, $\omega_3 = 525\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Aus dieser Zuordnung errechnet man mit Hilfe der Bjerrumschen Theorie (vgl. S.R.E. p. 176 u. 185) für ein Valenzkraftsystem von drei Massenpunkten die folgenden Werte für die Größe der zwischen S und O wirkenden Federkraft f, für die Deformationskonstante d und für den Valenzwinkel α:

$$f = 9{,}56 \cdot 10^5\ \mathrm{Dyn/cm};\quad d = 1{,}60 \cdot 10^5\ \mathrm{Dyn/cm};\quad \alpha = 119^0\,40'.$$

Diese Werte sind nicht mit der Näherungsformel 23a (p. 185), sondern mit den Formeln 23 (p. 176) gerechnet und unterscheiden sich daher ein wenig von den auf p. 185 in S.R.E. gegebenen Zahlen.

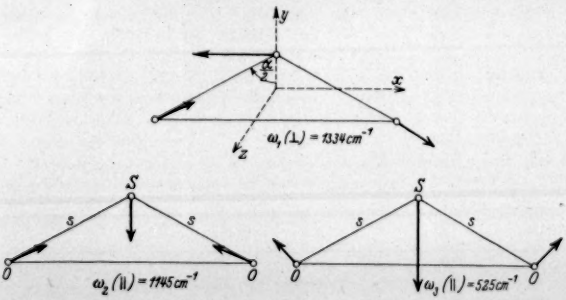

Fig. 1. Schwingungsformen und Frequenzzuordnung für SO_2.

Die auf Grund des Ramanbefundes getroffene Zuordnung steht nun aber im Widerspruch mit den Ergebnissen, zu denen Bailey-Cassie-Angus[3]) auf Grund ihrer Aufnahme und Analyse des ultraroten Absorptionsspektrums gekommen sind; dieser Widerspruch ist aufzuklären.

Bailey-Cassie-Angus fanden im Absorptionsspektrum von SO_2 die in Tabelle V, Spalte 3, zusammengestellten Absorptionsstellen; die drei niedersten Eigenfrequenzen, die zu den Banden b, c, d gehören, werden als Grundfrequenzen angesehen. Aus ihrem Intensitätsverhältnis ($I_d > I_c > I_b$) wird geschlossen: 1. daß nur

Tabelle IV.
Vergleichstabelle zu Schwefeldioxyd.

Autor	Aggreg. Zustand	Ramanfrequenzen $\Delta\nu$ in cm^{-1}		
Bhagavantam	gasförmig	—	1154	—
Harkins-Gans-Bowers	in Lösung	—	1136	—
Dickinson-West	verflüssigt	524 (s., diff.)	1146 (st)	1340 (m, diff.)
Bhagavantam	verflüssigt	526 (0)	1146 (10)	1340 (2)
Nisi	verflüssigt	528 (s)	1143 (s. st.)	1334 (m)
Dadieu-Kohlrausch	verflüssigt	523 (0, diff.)	1145 (8)	1324 (1)
Mittel	verflüssigt	525 (0, diff.)	1145 (8)	1334 (2)

1) R. Mecke, Zeitschr. f. Phys. **64**, 173, 1930; Leipziger Vorträge 1931, p. 23—58.
2) G. Placzek, Zeitschr. f. Phys. **58**, 585, 1929; Leipziger Vorträge 1931, p. 71—106.
3) C. R. Bailey, A. B. D. Cassie, W. R. Angus; Proc. Roy. Soc. London **130**, 142, 1930.

Tabelle V.

Messungsergebnisse an SO_2.

	R.E.	u. v.	u. r.		Zuordnung		
	ν'	ν'	ν'	$\Delta\nu'$	B. C. A.	D. K. I.	D. K. II.
a	525 (s)	—	—	—	$\omega_1 - \omega_3 - 21$	ω_3	ω_3
b	—	610	606 (s)	9	ω_3	$\omega_2 - \omega_3 - 21$	$\omega_2 - \omega_3 - 21$
c	1145 (st)	1164	1152 (st)	31	ω_1	ω_2	ω_2
d	1334 (m)	1369	1348 1361 (s. st.) 1377	30	$\omega_2 = 1361$	Störung $\omega_1 = 1369$, $\Delta\nu = 16$	$\omega_1 = 1348$ Störung
e	—	—	1871 (s)	—	$\omega_1 + \omega_2 - \omega_3 - 36$	$\omega_1 + \omega_3 - 23$	$\omega_1 + \omega_3 - 2$
f	—	—	2305 (s)	29	$2\,\omega_1 + 1$	$2\,\omega_2 + 1$	$2\,\omega_2 + 1$
g	—	—	2499 (m)	—	$\omega_1 + \omega_2 - 14$	$\omega_1 + \omega_2 - 22$	$\omega_1 + \omega_2 - 1$
	1	2	3		4	5	6

ein spitzwinkliges Dreieck die für dieses Verhältnis nötigen Unterschiede in den Dipolmomentamplituden der drei möglichen Schwingungsformen zu liefern vermag, 2. daß die Zuordnung statthaben muß (vgl. Spalte 4 von Tab. V). $\omega_1 = 1152$, $\omega_2 = 1361$, $\omega_3 = 606$. Daraus wird weiter der Dreieckswinkel zu $\alpha = 24^0$ gerechnet und aus dem Abstand $\Delta\nu$ (Spalte 3) der Bjerrumschen Doppelbanden werden die Trägheitsmomente und Atomabstände bestimmt; u. zw. Abstand $S - O = 4{,}8 \cdot 10^{-8}$ cm, Abstand $O - O = 2{,}0 \cdot 10^{-8}$. — Die spitzwinklige Form erscheint wegen des relativ hohen permanenten Dipolmomentes $\mu = 1{,}8 \cdot 10^{-18}$ nicht unplausibel. Wenig wahrscheinlich erscheint dagegen der große Wert für den Abstand SO, der rund fünfmal so groß ist als der Abstand CO in CO_2, während z. B. der Ionenradius S^{+6} (0,29) nur etwa doppelt so groß ist als der von C^{+4} ($0{,}15 \cdot 10^{-8}$). Wenig wahrscheinlich ist ferner die Erklärung der Bande e als $\omega_1 + \omega_2 - \omega_3$ und wenig wahrscheinlich ist es, wenn die ganz unsymmetrisch gebaute Bande d als aus P-, Q- und R-Zweig bestehend gedeutet wird. Überdies beruht die ganze Interpretation auf der Annahme, daß die Bande b Grundton und die im R.E. beobachtete Linie a ein Differenzton $\omega_1 - \omega_3$ sei.

Letzteres ist nun nach allen bisherigen Erfahrungen und nach der Theorie so ziemlich als ausgeschlossen zu betrachten. Auch daß die Schwingung b von Watson-Parker[1]) in der Feinstruktur der ultravioletten Absorptionsbanden an gasförmigem SO_2 wiedergefunden wurde, besagt nicht, daß es sich um eine Grundschwingung handelt. Dagegen ist es Strong[2]) gelungen mit der Reststrahlenmethode nachzuweisen, daß SO_2-Gas in der Gegend von $\nu = 480$ starke Absorption zeigt, dortselbst also eine optisch aktive Eigenschwingung besitzen muß; und V. Henri[1]) konnte die Frequenz $\nu = 525\ \mathrm{cm}^{-1}$ im ultravioletten Absorptionsspektrum nachweisen. Es scheint also zweifelsfrei nachgewiesen zu sein, daß eine Eigenfrequenz dieses Wertes existiert, die wegen ihres Auftretens im Ramaneffekt als Grundschwingung anzusehen ist. Damit ist aber auch der Zuordnung, die von Bailey-Cassie-Angus getroffen wurde und die auf der Existenz einer Grundschwingung 606 und auf den daraus gezogenen Folgerungen betreffs der Intensitätsverhältnisse basiert, der Boden entzogen.

Für die Deutung des Ultrarotspektrums schlagen wir daher entweder die in Spalte 5 oder die in Spalte 6 der Tabelle V gegebene Zuordnung vor, die auf der Auffassung der Banden a, c, d als Grundtöne beruht.

Was die Struktur der einzelnen Banden — soweit sie eine solche zeigen — anbelangt, so ist die Deutung schwierig und nicht gesichert, da es sich um den Fall eines unsymmetrischen Kreisels mit drei verschiedenen Trägheitsmomenten handelt, dessen mit Nutation und Präzession erfolgende Rotation um die Achse des größten bzw. kleinsten Trägheitsmomentes (Poinsot-Bewegung) sich der Schwingungsbewegung überlagert. Wird die Entfernung $\overline{SO}$ mit s bezeichnet, so berechnen sich mit $\alpha = 119^0\,40'$, $M = 32$, $m = 16$, $L =$ Loschmidtsche Zahl, die 3 Trägheitsmomente (vgl. Fig. 1) zu

$$\vartheta_x = \frac{2mM}{L(2m+M)}\, s^2 \cdot \cos^2\frac{\alpha}{2} = 4{,}04\,\frac{s^2}{L},$$

$$\vartheta_y = \frac{2m}{L}\, s^2 \cdot \sin^2\frac{\alpha}{2} = 23{,}92\,\frac{s^2}{L},$$

$$\vartheta_z = \vartheta_x + \vartheta_y = 27{,}96\,\frac{s^2}{L}.$$

1) W. W. Watson, A. E. Parker, Phys. Rev. **37**, 1013, 1484, 1931.
2) J. Strong, Phys. Rev. **37**, 1003, 1565, 1931.

1) Vgl. Placzek, l. c.

Da ϑ_y nahe gleich ϑ_z ist, sei, um zu einer näherungsweisen Behandlung der Bandenstruktur zu gelangen, SO_2 als symmetrischer Kreisel mit der Figurenachse in der x-Richtung, mit dem Tr.M. ϑ_x um diese Achse und einem mittleren Tr.M. ϑ um eine beliebige Achse senkrecht zu x aufgefaßt, wobei gelte:

$$\vartheta = \tfrac{1}{2}[\vartheta_y + \vartheta_z], \text{ also } \vartheta = 25{,}9\,\frac{s^2}{L}.$$

Einer Schwingung ω_1 parallel zur Figuren-(x-Achse) ist im Falle des symmetrischen Kreisels eine Rotation mit dem Tr.M. ϑ übergelagert; einer Schwingung (ω_2, ω_3) parallel zur y-Achse eine Rotation mit dem Tr.M. ϑ', wobei ϑ' gegeben ist aus:

$$\frac{1}{\vartheta'} = \frac{1}{\vartheta_x} - \frac{1}{\vartheta}; \text{ also } \vartheta' = 4{,}79\,\frac{s^2}{L}.$$

Da die in cm^{-1} gemessene Frequenzdifferenz $\Delta\nu$ der Maxima einer Bjerrumschen Doppelbande das Tr.M. Θ in $g \cdot cm^2$ für die zugehörige Rotationsbewegung berechnen läßt aus:

$$\Delta\nu = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{kT}{\Theta}} \text{ also } \Theta = \frac{4{,}52 \cdot 10^{-36}}{(\Delta\nu)^2}$$

($k = 1{,}37 \cdot 10^{-16}$ Boltzmannkonstante, $T = 273 + 20$ Zimmertemperatur abs.), so folgt aus der einwandfrei als Doppelbande und als ω_2 anzusehenden Bande c mit $\Delta\nu = 31\ cm^{-1}$:

$$\vartheta' = 47{,}05 \cdot 10^{-40} = 4{,}79\,\frac{s^2}{L};$$

daher

$$s = 2{,}44 \cdot 10^{-8}\ cm.$$

Nach der Zuordnung in Spalte 5 der Tabelle V wäre weiters von der dreifachen Bande d der nach den Ultrarotmessungen von Bailey-Cassie-Angus bezüglich der Intensität ganz unsymmetrische Zweig 1348 als eine Störung unbekannten Ursprungs (Anwesenheit von H_2O-Dampf?) aufzufassen und der Rest als Bjerrumsche Doppelbande mit $\Delta\nu = 16$ aufzufassen. Daraus folgt ein Trägheitsmoment $176{,}2 \cdot 10^{-40}$, das mit dem mittleren ϑ zu identifizieren wäre, da bei der Schwingung $\omega_1 = 1348$ das elektrische Moment parallel der x-Achse pendelt. Daher:

$$\vartheta = 176{,}2 \cdot 10^{-40} = 25{,}9\,\frac{s^2}{L};$$

und

$$s = 2{,}03 \cdot 10^{-8}\ cm.$$

Der Unterschied zwischen den beiden Werten für s ist nicht unerheblich; jedoch ist zu bedenken, daß einerseits die Rechnung nur näherungsweise gilt, weil SO_2 kein symmetrischer Kreisel ist, und daß andererseits die experimentellen Daten ungenau sind, weil im Falle der Bande d das gemessene $\Delta\nu$ klein ist und durch die supponierte Störung systematisch gefälscht sein kann. Eine Verringerung des Abstandes von $\Delta\nu = 16$ auf $\Delta\nu = 14$ würde bereits zu einer hinreichenden Übereinstimmung führen. — Möglicherweise aber wird die ausführliche Theorie des asymmetrischen Kreisels[1]) einmal den Nachweis erbringen, daß im vorliegenden Fall für die Schwingung ω_1 gar keine Bjerrumsche Doppelbande erwartet werden kann; dann kann man bei der Interpretation des Ultrarotspektrums so vorgehen, wie dies Spalte 6 in Tabelle III zeigt. Die Übereinstimmung der beobachteten mit den berechneten Kombinationstönen ist dabei eine wesentlich bessere.

Für die molekularen Daten von SO_2 würde also aus obigem folgen:

Valenzwinkel $\widehat{OSO}$:	$\alpha = 119^0\,40$
Entfernung zwischen S und O:	$s = 2{,}24 \cdot 10^{-8}$ cm (Mittelwert)
Entfernung zwischen O und O:	$s' = 3{,}87 \cdot 10^{-8}$ cm
rücktreibende Kraft entlang SO:	$f = 9{,}56 \cdot 10^{+5}$ Dyn/cm
Deformationskonstante:	$d = 1{,}60 \cdot 10^{+5}$ Dyn/cm.

Hierzu sei noch bemerkt, daß der Wert für f gut in die sonst bekannten Werte für Doppelbindungen paßt; er ist gegenüber dem $f = 13{,}7$ in CO_2 ähnlich erniedrigt, wie $f = 3{,}77$ in SH erniedrigt ist gegenüber dem $f = 4{,}58$ in CH. Und die Entfernungen SO und CO in SO_2 bzw. CO_2 verhalten sich wie $2{,}24 : 0{,}96 = 2{,}34$, während sich die Ionenradien von S^{+6} und C^{+4} verhalten wie $0{,}29 : 0{,}15 = 1{,}93$, eine Übereinstimmung, die in bezug auf das Maß des bei einem solchen Vergleich zu erwartenden hinreichend erscheint.

Schwefelwasserstoff SH_2. Zwei Ramanaufnahmen an unter Druck verflüssigtem SH_2 ergaben bei 8 Stdn. Exposition im ungefilterten Licht nur eine einzige mittelstarke Linie mit $\nu' = 22127\ cm^{-1}$, die als $k - 2578$ zu erklären ist. Dieses Ergebnis steht in vollkommener Übereinstimmung mit dem Befunde Bhagavantams (S.R.E. p. 353), der an gasförmigem SH_2 eine Verschiebung $\Delta\nu = 2615$, an flüssigem SH_2 ein $\Delta\nu = 2578\ cm^{-1}$ beobachtete.

SH_2 hat ein Dipolmoment[2]) $\mu = 0{,}93_1 \cdot 10^{-18}$; daraus, sowie aus dem Kerreffekt[3]) folgt eine

1) Vgl. z. B. die Ausführungen bei D. M. Dennison, Rev. of modern Phys. **3**, 280, 1931.

2) C. T. Zahn, J. B. Miles, Phys. Rev. **32**, 497, 1928.

3) Vgl. z. B. Stuart, Erg. d. exakt. Naturwiss. X, 191, 1930

gewinkelte Struktur. Wenn aber das Molekül nicht gestreckt ist, sollten alle drei Frequenzen, die zu den möglichen Schwingungsformen (Fig. 1) gehören im Ramanspektrum auftreten und wurden in anderen Fällen (SO_2, CH_2) auch tatsächlich beobachtet; erfahrungsgemäß ist das Intensitätsverhältnis für ω_2, ω_1, ω_3 dabei $I_2 > I_1 > I_3$. Es ist auffallend, daß in SH_2 nur eine einzige Frequenz im Streuspektrum gefunden werden kann. Auffallend ist weiter, daß diese einzige Ramanfrequenz, die aus Intensitätsgründen offenbar der symmetrischen Schwingung ω_2 zuzuordnen ist, an genau derselben Stelle liegt, wie die zur inneren Schwingung des einwertigen *HS*-Radikals gehörige Frequenz 2873 in den Mercaptanen $R \cdot SH$.

Beide Erscheinungen, das eben erwähnte Zusammenfallen von ω_2 in SH_2 mit ω in — SH, sowie das scheinbare Fehlen der zweitstärksten Frequenz ω_1 in SH_2 sind auf dieselbe Ursache zurückzuführen. Die drei Frequenzen hängen, Valenzkraftsystem vorausgesetzt (vgl. S.R.E. p. 185), mit den Molekülkonstanten in folgender Art zusammen:

$$\text{In } -SH\text{:}\quad n^2 = \frac{f}{\mu} \qquad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{M} + \frac{1}{m}$$

$$\text{In } HSH\text{:}\quad \begin{cases} n_1^2 = \dfrac{f}{m}\left[p + (1-p)\cos^2\dfrac{\alpha}{2}\right] \\ n_2^2 = \dfrac{f}{m}\left[1 - (1-p)\cos^2\dfrac{\alpha}{2}\right] \end{cases} \qquad p = \frac{M+2m}{M}$$

$$M = 32 \qquad m = 1 \qquad n^2 = 5{,}86_3 \cdot 10^{-2} \cdot \omega^2.$$

Setzt man, was naheliegend ist, voraus, daß die Federkraft f, die H an S bindet, sowohl in — SH als in SH_2 ungefähr gleich groß ist, dann kann ω nur gleich ω_2 sein, wenn $\cos^2\frac{\alpha}{2} = \frac{1}{2}$, also $\alpha = 90^0$ ist. Ist aber $\alpha = 90^0$, dann ist auch $\omega_1 = \omega_2$, d. h. im Streuspektrum des SH_2 fallen die beiden Frequenzen für die unsymmetrische und symmetrische Schwingung zusammen.

Die drei Trägheitsmomente eines solchen Systems sind, in der gleichen Bezeichnungsweise wie bei SO_2 (Fig. 1), gegeben durch:

$$\vartheta_x = 0{,}941 \cdot \frac{s^2}{L}; \quad \vartheta_y = \frac{s^2}{L};$$

$$\vartheta_z = \vartheta_x + \vartheta_y = 1{,}941 \cdot \frac{s^2}{L}.$$

Wieder sei zur ungefähren Analyse der Feinstruktur in den ultraroten Absorptionsbanden das Molekül näherungsweise als symmetrischer Kreisel aufgefaßt, diesmal aber mit der Figurenachse parallel zur z-Richtung und mit dem zugehörigen Tr.M. ϑ_z. Um eine Achse senkrecht zu z bestünde das mittlere Tr.M. ϑ:

$$\vartheta = \frac{1}{2}(\vartheta_x + \vartheta_y) = \frac{\vartheta_z}{2}.$$

Sowohl bei einer Schwingung entlang x (ω_1) als entlang y (ω_2, ω_3) müßte sich eine Rotation mit dem Tr.M. ϑ' überlagern, wobei:

$$\frac{1}{\vartheta'} = \frac{1}{\vartheta} - \frac{1}{\vartheta_z} = \frac{1}{\vartheta_z}; \quad \vartheta' = \vartheta_z.$$

Über das ultrarote Absorptionsspektrum von gasförmigem SH_2 haben gearbeitet: Coblentz[1]), Rollefson[2]), Mischke[3]), Nielsen-Barker-Sprague[4]). Coblentz findet zwischen 4 und 11 μ neun Banden; Rollefson untersucht speziell die Bande bei 8 μ und findet eine komplizierte Feinstruktur. Mischke beobachtet gegenüber Coblentz nur 6 Banden u. zw. an den Absorptionsstellen: $\lambda = 14{,}6$, 8,1, 4,27, 2,70, 1,92, 1,57 μ; die ersten drei werden als Grundfrequenzen angesehen; aus der aus P-, Q-, R-Zweig bestehenden Bande bei 2,70 μ wird ein mittleres Trägheitsmoment $2{,}0 \cdot 10^{-40}$ g cm² errechnet und dem H_2S-Molekül zugeschrieben. Nielsen und Mitarbeiter endlich finden nur die Banden bei 3,7 und 2,6 μ und erklären die von Coblentz und Mischke bei 4,2 und 8,0 gefundenen als nicht zu H_2S gehörig. Die Auflösung der Banden ergab eine sehr verwickelte Feinstruktur; in der Bande bei 3,7 wurden 52 Linien ausgemessen, von denen die intensiveren ein System in der Art eines Q-Zweiges bilden und einen „mittleren" Abstand von $\Delta\nu = 8{,}5$ cm^{-1} aufweisen. Die Bande bei 2,6 zeigt P-, Q-, R-Zweig; in ihr wurden 59 Linien ausgemessen, deren stärkere einen mittleren Abstand von etwa 10 cm^{-1} besitzen.

Nielsen-Barker fassen die zu diesen beiden Banden gehörigen Schwingungen mit den Frequenzen $\nu = 2686$ und 3794 anscheinend als die Grundtöne ω_1 und ω_2 (Fig. 1) auf. Das ist nicht angängig; man findet für die Federkraft f

1) W. W. Coblentz, Publ. Carnegie Inst. Nr. 35.
2) A. H. Rollefson, Phys. Rev. **34**, 604, 1929.
3) W. Mischke, Zeitschr. f. Phys. **67**, 106, 1931.
4) H. H. Nielsen, E. F. Barker, Phys. Rev. **37**, 727, 1931; H. H. Nielsen, A. D. Sprague, Phys. Rev. **37**, 1183, 1931.

und den Valenzwinkel α kein Wertepaar, das diese beiden Frequenzen zu erklären imstande ist. Daher kann $\nu = 3794$ nur ein Ober- oder Kombinationston sein, wenn diese Frequenz überhaupt zu SH_2 gehört. $\nu = 2686$ dagegen entspricht — obwohl die zahlenmäßige Abweichung auffällig ist — der auch im Ramaneffekt beobachteten Frequenz, die im speziellen Fall des SH_2 sowohl als ω_2 wie als ω_1 zu erklären ist. Im Ramaneffekt wird die beobachtete Intensität vorwiegend der symmetrischen, im Absorptionsspektrum der unsymmetrischen Molekülschwingung zuzuschreiben sein. Aus dem Feinstrukturabstand $\Delta\nu = 8{,}5\ \mathrm{cm}^{-1}$ ergibt sich das maßgebende Trägheitsmoment aus:

$$\Delta\nu = \frac{2h}{8\pi^2 c} \cdot \frac{1}{\Theta} \text{ zu } \Theta = 55{,}4 \cdot 10^{-40} \frac{1}{\Delta\nu}$$
$$= 6{,}52 \cdot 10^{-40}\ \mathrm{g\,cm^2}.$$

Nach dem weiter oben gesagten gilt $\Theta = \vartheta'$, also

$$\vartheta' = 6{,}52 \cdot 10^{-40} = 1{,}94 \frac{s^2}{L};$$

daher

$$s = 1{,}43 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{cm}.$$

Die Moleküldaten für Schwefelwasserstoff SH_2 sind somit:

Valenzwinkel $\widehat{HSH}$: $\alpha = 90^0$
Entfernung zwischen S und H: $s = 1{,}43 \cdot 10^{-8}$ cm
Entfernung zwischen H und H: $s' = 2{,}02 \cdot 10^{-8}$ cm
rücktreibende Kraft entlang SH: $f = 3{,}88 \cdot 10^5$ Dyn/cm
Deformationskonstante: $d = 0{,}22 \cdot 10^5$ Dyn/cm.

Die Deformationskonstante wurde unter der Annahme gerechnet, daß die von Mischke gefundene Absorptionsstelle bei $14{,}6\,\mu$ ($\nu = 685\ \mathrm{cm}^{-1}$) der dritten Grundfrequenz ω_3 entspricht. Was den Abstand s anbelangt, so sei bemerkt, daß aus der von Mecke (l. c. 1) gegebenen Kernabstandskurve für zweiatomige Hydride $s = 1{,}35 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{cm}^{-1}$ interpoliert wird; das gilt für $-SH$; für HSH sollte der Abstand um weniges geringer sein. Vernachlässigt man die Verschiedenheit von s in SH_2 und SH, dann wäre für letzteres ein Dipolmoment von

$$\mu_{SH} = \mu_{H_2S} \frac{1}{2\cos 45^0} = 0{,}658 \cdot 10^{-18} \text{ zu erwarten;}$$

Hunter-Partington[1]) finden

$$\mu_{SH} = 0{,}65 \cdot 10^{-18}.$$

Kohlenoxysulfid COS. Das Röhrchen mit dem verflüssigten Gas hatte nur einen Durchmesser von 3,5 mm und die Aufnahmsbedingungen waren daher nicht günstig. Zwei Aufnahmen mit gefiltertem Licht, mit 0,07 bzw. 0,08 mm Spaltweite und 19 bzw. 26 Stunden Exposition lieferten die Grundlagen für das in Tabelle VI zusammengestellte Spektrum. Der Großteil der Linien ist sehr schwach und diffus und, da über die Reinheit der verwendeten Substanz nichts bekannt ist, ist auch nicht mit Sicherheit anzugeben, ob alle diese Linien wirklich zu COS gehören; wäre dies der Fall, dann müßte COS in mindestens zwei Formen existieren, wodurch wenigstens 6 Linien erklärbar wären.

Tabelle VI.
Kohlenoxysulfid.

ν'	J	Zuordnung
22412	0	$e - 524$
22260	00?	$e - 678$
22133	1	$f - 862$
22082	6	$e - 856$
21897	$^1/_2$b	$e - 1041$
21555	0b	$e - 1383$
20883	0b	$e - 2055$
20705	0b	$e - 2233$

1) E. C. E. Hunter, J. R. Partington, Journ. Chem. Soc. 1931, 2062.

Bailey und Cassie[1]) teilen in einer vorläufigen Mitteilung Beobachtungen über das Ultrarotspektrum von COS mit, die in Tab. VII zusammen- und dem Ramanbefund gegenübergestellt sind. Aus dem Vergleich beider Beobachtungsarten ergibt sich, daß die Frequenzen $a = 524$, $c = 859$, $k = 2055$ offenbar Grundfrequenzen sind, u. zw. muß nach den Intensitäten zu schließen $2055 = \omega_1$ die wenigst symmetrische, $859 = \omega_2$ die stärkst symmetrische Schwingung sein. Zunächst zeigt sich, daß sich mit diesen Grundfrequenzen die im u. r. beobachteten Absorptionsstellen zwanglos erklären lassen, so wie dies in Tab. VII in der letzten Spalte durchgeführt ist. Weiter soll versucht werden auf Grund der Wahl der Grundfrequenzen Aussagen über die Moleküldaten zu erhalten.

Wegen des kleinen Dipolmomentes ($\mu = 0{,}65 \cdot 10^{-18}$) und mangels eines zureichenden Grundes für eine weniger naheliegende Annahme sei das Molekül OCS als gestreckt vorausgesetzt. Für ein solches in bezug auf Massenverteilung und rücktreibende Kräfte unsymmetrisches lineares Modell, das als Valenzkraftsystem angesehen

1) C. R. Bailey, A. B. D. Cassie, Nature 128, 637, 1931.

Tabelle VII.
Messungsergebnisse an *COS*.

	R.E.	u. r.		Zuordnung
	ν	ν	$\Delta\nu$	
a	524 (0)	527 (4) [P. R.]	19	$\omega_3 = 524$
b	678 (00)?	—	—	—
c	859 (6)	859 (15) [P. R.]	14	$\omega_2 = 859$
d	1041 ($^1/_2$ b)	1051 (12) [P. Q. R.]	14	$2\,\omega_3 + 3$
e	1383 (o b)	—	—	—
f	—	1718 (2) [P. R.]	12	$2\,\omega_2$
g	—	1898 (3)	—	$2\,\omega_3 + \omega_2 - 9$
h	2055 (o b)	2079 (28)	—	$\omega_1 = 2055$
i	2233 (o b)	—	—	—
k	—	2904 (4)	—	$\omega_2 + \omega_1 - 10$
l	—	3095 (3)	—	$2\,\omega_2 + \omega_1 - 8$
m	—	3742 (2)	—	$2\,\omega_2 + \omega_1 - 31$
n	—	4084 (1)	—	$2\,\omega_1 - 26$

wird, besagt die Theorie[1]) bezüglich der Abhängigkeit der drei Frequenzen von den Massen und Federkräften das folgende:

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = \frac{f_{12}}{\mu_{12}} + \frac{f_{23}}{\mu_{23}} + \frac{d}{\mu_1},$$

$$n_1^2 n_2^2 + n_1^2 n_3^2 + n_2^2 n_3^2 = \frac{f_{12} f_{23}}{\mu_{12}\mu_{23}}\left(1 - \frac{\mu_{12} - \mu_{23}}{m_2^2}\right) + \frac{f_{12}}{\mu_{12}}\cdot\frac{d}{\mu_1} + \frac{f_{23}}{\mu_{23}}\cdot\frac{d}{\mu_1},$$

$$n_1^2 n_2^2 n_3^2 = \frac{f_{12}}{\mu_{12}}\cdot\frac{f_{23}}{\mu_{23}}\cdot\frac{d}{\mu_1}\left(1 - \frac{\mu_{12} - \mu_{23}}{m_2^2}\right),$$

$$\frac{1}{\mu_{12}} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}; \quad \frac{1}{\mu_{23}} = \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3};$$

$$\frac{1}{\mu_1} = \frac{1}{m_1} + \frac{4}{m_2} + \frac{1}{m_3}.$$

[Die Deformationskonstante d, die am wenigsten interessiert, wird dabei zur Vereinfachung so bestimmt, wie wenn $d_{12} = d_{23}$ und $s_{12} = s_{22}$ wäre; da dies nicht zutrifft, so erhält man nur

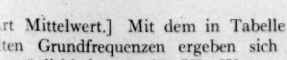

Fig. 2.

eine Art Mittelwert.] Mit dem in Tabelle VII gewählten Grundfrequenzen ergeben sich vier Lösungsmöglichkeiten I, II, III, IV:

	I	II	III	IV	
f_{12} =	6,32	13,61	1,99	16,09	in 10^5 Dyn/cm.
f_{23} =	17,32	8,04	19,50	2,53	
d =	0,38	0,38	1,01	1,01	

Mit Rücksicht auf die folgenden bereits bekannten Werte für f (S.R.E. p. 154 u. 180) läßt sich unter diesen möglichen Lösungen eine Auswahl treffen:

f für $C - O$ in $C \cdot OH$ . . . 5,0
f für $C = O$ in CO_2 . . . 13,7
f für $C \equiv O$ in CO . . . 18,6
f für $C - S$ in $C \cdot SH$ . . . 3,0
f für $C = S$ in CS_2 . . . 6,9 (ca.).

Die Lösungen I und III fallen daher sicher fort, da sie unmögliche Werte für f in CO und CS liefern. Zwischen den Lösungen II und IV ist schwerer zu entscheiden; da aber IV bedeuten würde, daß das O-Atom in OCS beinahe so fest gebunden wäre wie in Kohlenmonoxyd, während S lockerer wäre als in den Mercaptanen, so ist Lösung IV recht unwahrscheinlich, wenn auch OCS gewöhnlich in Kohlenmonoxyd und Schwefel zerfällt. Lösung II dagegen würde ganz entsprechend der üblichen Anschauungsweise die Strukturformel $O = C = S$ bestätigen.

Das Trägheitsmoment eines unsymmetrischen Modelles der Art von Fig. 2 ist gegeben durch

$$\vartheta = \frac{s^2}{L}\cdot\frac{1}{M}\left[4\,m_1 m_2\frac{x^2}{(1+x)^2} + m_1 m_3 + 4\,m_2 m_3\frac{1}{(1+x)^2}\right],$$

$$M = m_1 + m_2 + m_3;\ s = \frac{1}{2}(s_{12} + s_{23});\ x = \frac{s_{12}}{s_{23}}.$$

Für das folgende soll die naheliegende Annahme gemacht werden, daß sich die Abstände OC und CS in OCS angenähert verhalten wie die Abstände $OC = 0{,}98$ in CO_2 und $SO = 2{,}24$ in SO_2; dann wird x näherungsweise 0,438 und $\vartheta = 47{,}7\,\frac{s^2}{L}$, wenn s der „mittlere Abstand" ist. Rotationen mit diesem Tr.M. überlagern sich sowohl der Schwingung (ω_1) parallel zur Figurenachse, als den Schwingungen (ω_2; ω_3) senkrecht zu ihr. Die in Tab. VII angegebenen

[1]) Entnommen aus einer noch unveröffentlichten Dissertation von F. Lechner.

Abstände $\Delta\nu$ der Doppelbanden sind allerdings untereinander nicht gleich, was aber vielleicht auf die Unsymmetrie des Moleküles zurückzuführen sein mag. Rechnet man mit dem Mittelwert $\Delta\nu = 14$, der auch bei $\omega_2 = 859$ direkt beobachtet wurde, so ergibt sich $\vartheta = 230 \cdot 10^{-40}$ und $s = 1{,}71 \cdot 10^{-8}$ cm; daraus $s_{12} = 1{,}04$, $s_{23} = 2{,}38 \cdot 10^{-8}$ cm. Werte, die durchaus zu den oben für CO in CO_2 und SO in SO_2 angegebenen Abständen passen.

Die Molekülkonstanten für Kohlenoxysulfid $O = C = S$ wären demnach:

Valenzwinkel OCS:	$a = 180^0$ (Voraussetzung!)
Entfernung zwischen O und C:	$s_{12} = 1{,}04 \cdot 10^{-8}$ cm
Entfernung zwischen C und S:	$s_{23} = 2{,}38 \cdot 10^{-8}$ cm
Entfernung zwischen O und S:	$2s = 3{,}42 \cdot 10^{-8}$ cm
rücktreibende Kraft entlang OC:	$f_{12} = 13{,}61 \cdot 10^5$ Dyn/cm
rücktreibende Kraft entlang CS:	$f_{23} = 8{,}04 \cdot 10^5$ Dyn/cm
Deformationskonstante:	$d = 0{,}38 \cdot 10^5$ Dyn/cm.

Ungeklärt bleibt das Auftreten der allerdings sehr schwachen und noch zu bestätigenden Linien b, d, e, i (der Tabelle VII) im Ramanspektrum.

Zusammenfassend seien die hier gefundenen oder zum Vergleich herangezogenen Substanzen mit ihren Molekülkonstanten (Valenzwinkel a, Abstand s entlang der Bindung, Federkraft f entlang s, Deformationskraft d senkrecht dazu) in Tabelle VIII einander gegenübergestellt.

Tabelle VIII.

Molekülkonstante.

Substanz	a	$s \cdot 10^8$ cm	$f \cdot 10^{-5}$	$d \cdot 10^{-5}$
$O = C = O$	180^0	0,98	13,7	1,2
$S = C = S$	180^0	—	ca. 6,9	1,5?
$O = C = S$ $O \ldots C$	180^0	1,04	13,6	0,4
$O = C = S$ $C \ldots S$		2,38	8,0	
$O = S = O$	120^0	2,24	9,6	1,6
$H - S - H$	90^0	1,43	3,9	0,2
$- S - H$	—	1,35	3,8	—

Graz, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

(Eingegangen 12. Dezember 1931.)

VORTRÄGE VON DER 14. TAGUNG DES GAUVEREINS THÜRINGEN–SACHSEN–SCHLESIEN DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT AM 9. UND 10. JANUAR 1932 IN LEIPZIG.

F. Matossi (Breslau), Bericht über die Ergebnisse laufender Ultrarotarbeiten.

1. Messungen mit dem photoelektrischen Relais (gemeinsam mit R. Bowling Barnes). Die früher (Physik. Zeitschr. **32**, 688, 1931) veröffentlichte photoelektrische Relaismethode wurde weiter ausgearbeitet. Es gelang, Vergrößerungen (Verhältnis des Ausschlags auf der Skala des zweiten Galvanometers zu dem auf der Photozelle) bis zu 125000 in bequem zu variierender Weise zu erhalten. Bei der Anwendung auf Ultrarotmessungen, d. h. bei der Vergrößerung der Bewegung eines mit einer Mollschen linearen Thermosäule verbundenen Zernike-Galvanometers, ist wegen der Brownschen Bewegung nur eine höchstens 5000fache Vergrößerung von Nutzen. Durch geeignete Maßnahmen blieb als Störungsursache tatsächlich nur die Brownsche Bewegung übrig, die eine mittlere Abweichung der Ausschläge von etwa 4 mm ergab. Mit dieser Anordnung wurde das Reflexionsvermögen des Wassers bei 3μ bestimmt und eine Aufspaltung des Reflexionsmaximums in wenigstens zwei Maxima

gefunden, deren Abstand mit dem aus dem Ramaneffekt bekannten übereinstimmte.

2. Absorption von Tetrachlorkohlenstoff. (Nach Messungen von R. Kern.) Das Absorptionsspektrum von CCl_4 unterhalb 20 μ wurde genau gemessen. Es besteht aus Kombinationsschwingungen der aus dem Ramaneffekt bekannten vier Grundfrequenzen. Die aktive Schwingung bei 13 μ ist verdoppelt, was auf eine Unsymmetrie des Moleküls bzw. des Cl Ions zurückgeführt wird. Die Schwierigkeiten der Fermischen Deutung der Verdoppelung (Quasientartung) werden erörtert.

3. Absorption von Lithiumfluorid. (Nach Messungen von R. Kern.) LiF zeigt ein Absorptionsmaximum bei 13,5 μ. Die Eigenschwingung ν_0 liegt nach der Theorie bei etwa 26 μ; das Reflexionsmaximum nach Reinkober bei 17 μ (allerdings an gepulverter Schicht). Die Reihenfolge der Frequenzen, nämlich $\nu_{Abs.} > \nu_{Refl.} > \nu_0$ stimmt mit der Dispersionstheorie für schwache Absorption überein, doch ergeben sich mit den angegebenen Zahlenwerten unmögliche Werte für die Konstanten der Dispersionsformel.

4. Absorption von Flußspat. (Nach Messungen von H. Brix.) Wir fanden ein schwaches Durchlässigkeitsminimum bei 14 μ, dessen Deutung noch nicht sicher ist. Es ist wahrscheinlich als die Duodezime der aktiven Eigenfrequenz aufzufassen. Diese läge dann bei 42 μ. Nach Erhitzung auf 300° C zeigte sich ein neues Minimum bei 7,1 μ, das nach Reinigung des Kristalls mit Salpetersäure wieder verschwand und mit der Eigenschwingung der Karbonate nahe zusammenfällt. Wahrscheinlich hat sich infolge der Einwirkung der Kohlensäure und des Wasserdampfes der Luft eine dünne Schicht von $CaCO_3$ gebildet.

5. Temperaturabhängigkeit der Intensität von Kombinationsschwingungen. (Nach Messungen von H. Brix.) Die Absorption von Kalkspat wird bei 20° C und 300° C untersucht. Die Kombinationsschwingungen werden bei höherer Temperatur schwächer und breiter, entgegen der theoretischen Erwartung. Die Messungen werden bei der Temperatur der flüssigen Luft fortgesetzt.

Ausführliche Mitteilungen über die referierten Untersuchungen erscheinen in der Zeitschrift für Physik.

Max Wien (Jena), Die Abhängigkeit der Permeabilität von Eisendrähten vom Felde bei Hochfrequenz.

Inwieweit die magnetische Induktion bei ferromagnetischen Materialien eine Trägheit besitzt und von der Frequenz des Feldes abhängt, ist eine alte noch ungeklärte Frage.

In der Fig. 1 ist die Induktion $\mathfrak{B}$ und die Permeabilität μ in ihrer Abhängigkeit von der Feldstärke $\mathfrak{H}$ für mäßig hartes Eisen schematisch

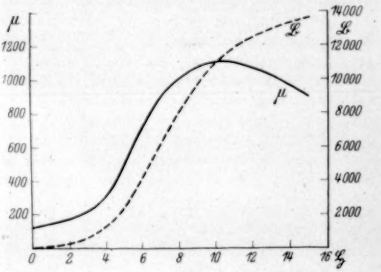

Fig. 1.

wiedergegeben. Für die folgende Besprechung möchte ich die Permeabilitätskurve in drei Gebiete einteilen.

I. Die Anfangspermeabilität μ_0; sie ist unabhängig vom Felde so lange das Feld sehr schwach ist.

II. Ein linearer Anstieg der Permeabilität, der in der Figur bis etwa $\mathfrak{H} = 3$ reicht.

III. Der steile Anstieg der Permeabilität bis zum Maximum und der darauf folgende Abfall, wenn die Induktion der Sättigung zustrebt.

Der letzte Teil III ist vor allem bezüglich der Trägheit untersucht worden. Es zeigte sich eine magnetische Nachwirkung, die insbesondere bei Permalloy nach Versuchen von H. Kühlewein[1]) sehr große Werte annehmen kann. Bei Niederfrequenzen bis 500 Hz war bei weichem Eisen qualitativ ein deutlicher Abfall der Permeabilität merklich[2]). Die große Schwierigkeit, hier zu sicheren Ergebnissen zu kommen, liegt in dem Einfluß der Wirbelströme, der bei dem komplizierten Verlauf der Permeabilität sich nicht genau berechnen läßt. Es sind daher sehr widersprechende Urteile über die Frequenzabhängigkeit im Gebiet III im Laufe der Zeiten gefällt worden.

Die Wirbelstromwirkungen sind in den Gebieten I und II einfacher. Für konstante Anfangspermeabilität sind Widerstand und Selbstinduktion gerader Drähte für Wechselstrom von Rayleigh berechnet, und auch für den Teil II

1) H. Kühlewein, Physik. Zeitschr. **32**, 860, 1931.

2) Vgl. z. B. M. Wien, Wied. Ann. **66**, 859, 1898.

lassen sie sich nach seiner Theorie näherungsweise bestimmen. Infolge der neuern Entwicklung der Hochfrequenzmessungen ist jetzt eine Prüfung in dem Gebiete I und II möglich geworden.

Gebiet I. Die Anfangspermeabilität ist nach den neueren Versuchen von Michels, Strutt u. a. bis zu Wellenlänge von 1 m herab konstant und frequenzunabhängig. Ich bringe hier in

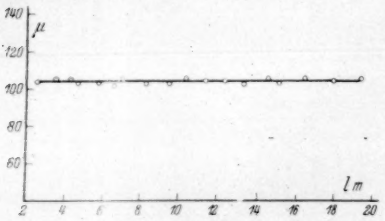

Fig. 2.

Fig. 2 noch eine Messung, die im Physikalisch-Technischen Institut Jena von Herrn Dr. Schwarz ausgeführt ist und die die Konstanz deutlich zeigt.

Ob bei noch kürzeren Wellen ein Zurückgehen der Permeabilität schließlich bis zum Wert 1 stattfindet, ist noch fraglich. Die Versuche von Arkadiew und seinen Schülern einerseits, andererseits die Versuche von Hagen und Rubens mit ultraroten Strahlen scheinen für einen derartigen Abfall der Permeabilität, d. h. für ein Nichtfolgen des Magnetismus bei sehr kurzen Wellen zu sprechen, jedoch kann, wie ich kürzlich[1]) gezeigt habe, dieser Abfall vielleicht auch darauf zurückgeführt werden, daß die Kraftlinien schließlich ganz an die Oberfläche gedrängt werden und hier in unmagnetischen Schichten verlaufen. Das würde also ein Nichteindringen des Magnetismus bedeuten[2]).

Das Gebiet II, in welchem μ linear mit $\mathfrak{H}$ steigt, ist deshalb zugänglich, weil Rayleigh nachgewiesen hat, daß in diesem Gebiet bei sinusförmigem Feld $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0 \sin w t$ die Wirkung dadurch wiedergegeben werden kann, daß man eine konstante Permeabilität $\mu = \mu_0 + \nu \mathfrak{H}_0$ einführt und dazu eine durch die Hysterese bedingte Phasendifferenz, die mit sinkendem Feld der Null zustrebt. Gleichzeitig treten höhere Frequenzen auf, die jedoch für unsere Betrachtung außer acht gelassen werden können.

Für dieses Gebiet II ist als erste Frage zu stellen: bleibt bei Hochfrequenz auch hier die Anfangspermeabilität μ_0 erhalten, unabhängig vom Feld, oder steigt die Permeabilität mit dem Feld an? Die Versuche von Strutt und von Schwarz haben gezeigt, daß ein, allerdings

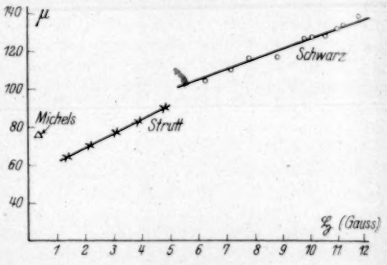

Fig. 3.

langsamer, Anstieg vorhanden ist bei Wellenlängen von der Größenordnung von 10 m. In Fig. 3 sind einige Ergebnisse von Strutt und Schwarz wiedergegeben.

Der Anstieg ist jedoch sehr klein gegenüber dem Anstieg, wie er etwa in Fig. 1 für langsame Schwingungen dargestellt ist. Entweder müßten also die verwandten sehr dünnen Eisendrähte magnetisch sehr hart gewesen sein, oder es besteht eine Frequenzabhängigkeit des Anstieges, so daß der Anstieg bei hoher Frequenz kleiner ist.

Diese Frage soll nun durch die folgenden Versuche geklärt werden. Es wurden Messungen der Permeabilität und der Phasendifferenz an

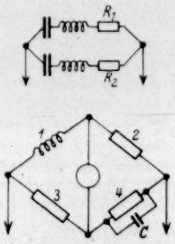

Fig. 4.

0,5 mm dickem mäßig hartem Eisendraht von 50 cm Länge gemacht, und zwar für die Niederfrequenz 550 Hz — $5{,}5 \cdot 10^5$ m Wellenlänge — und für Hochfrequenz mit den Wellenlängen 31, 96, 700 und 3400 m. Die Feldstärke ging bis zu etwa 5 Gauß an der Drahtoberfläche[1]). Als

1) M. Wien, Ann. d. Phys. (5) **8**, 901, 1931.

2) Auch die letzten Ausführungen von Herrn Arkadiew in den Ann. d. Phys. 1932, die mir in der Korrektur zugänglich gemacht wurden, haben mich noch nicht davon überzeugt, daß die Oberflächentheorie aufgegeben werden muß. Die Frage kann wohl nur durch neue Versuche geklärt werden.

1) Der wahre Mittelwert der Feldstärke ist etwas niedriger. Dies ist im folgenden, da es vorläufig noch nicht auf genaue quantitative Ergebnisse ankommt, nicht berücksichtigt.

Meßmethode wurde bei den kürzesten Wellen die Barrettermethode (vgl. Fig. 4 oben) angewandt, bei den längeren Hochfrequenzwellen und bei Niederfrequenz die Maxwellsche Brückenmethode (vgl. Fig. 4 unten).

Die bisherigen Ergebnisse sind in Fig. 5 zusammengestellt. Ich möchte ausdrücklich betonen, daß sie nur als vorläufige zu betrachten sind, aber es lassen sich doch die Grundzüge der Erscheinung daraus entnehmen.

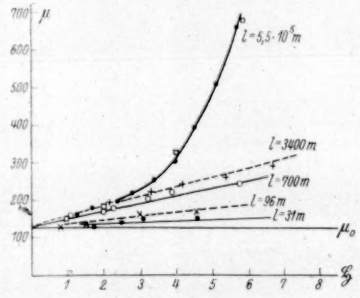

Fig. 5.

Es folgt aus der Figur, daß bei allen Hochfrequenzwellenlängen ein Anstieg von μ mit $\mathfrak{H}$ vorhanden ist, jedoch ist er überall linear, so daß der steile Anstieg bei Niederfrequenz im Gebiet III noch nicht auftritt. Der Winkel des Anstieges ist frequenzabhängig und ist bei den langen Wellen etwa so, daß er sich dem Teil II der Niederfrequenzkurve von μ bereits nähert. Wenn wir diese Versuchsergebnisse mit den Ewingschen Anschauungen zusammenbringen, so würde die Anfangspermeabilität den vollständig elastischen Bewegungen der Elementarmagnete entsprechen, der Teil II der Bewegung der Elementarmagnete über die Elastizitätsgrenze hinaus mit gleichzeitiger Reibung, wodurch die Permeabilität frequenzabhängig wird und Phasenverlust eintritt. Dieser Teil ist bei Hochfrequenz gegenüber Niederfrequenz ausgedehnt und reicht weit in den Teil III der Niederfrequenz herein. Teil III der Niederfrequenz zeigt den starken Anstieg, der dem „Umklappen" der Elementarmagnete und der Zerstörung der Gruppen der Ewingschen Theorie entspricht. Dieser Teil tritt bei meinen Hochfrequenzmessungen, wie gesagt, überhaupt noch nicht merklich in Erscheinung, offenbar, weil das „Umklappen" mit größerer Trägheit verbunden ist und daher bei Hochfrequenz nicht folgt.

Zwischen der Wellenlänge 3400 und der Niederfrequenz muß allmählich das „Umklappen" und das immer stärkere Ansteigen der Permeabilität mit steigender Wellenlänge erfolgen. Ich habe diesen Teil bisher noch nicht untersucht, es soll jedoch in Kürze geschehen.

Es sei hier noch erwähnt, daß nach einer brieflichen Mitteilung im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Darmstadt Herr Dipl.-Ing. Kreielsheimer diese Frage ebenfalls bearbeitet hat und zu den meinigen entsprechenden Ergebnissen gekommen ist.

Der Hysteresisverlust steigt mit dem Anstieg von μ ebenfalls an; die Vergrößerung des Verlustwinkels bis $\mathfrak{H} = 5$ beträgt bei der Wellenlänge 31 etwa 1^0, bei der Wellenlänge 3400.5—6^0.

Norbert Günther (Jena), Versuch einer allgemeinen Theorie zur quantitativen Ermittlung der Abhängigkeit der Brechungsindizes nichtabsorbierender Substanzen von den Änderungen der Dichte.

§ 1. Einleitung.

Im Jahre 1815 hat Brewster (1) entdeckt, daß isotrope Substanzen bei einseitiger mechanischer Deformation anisotrop werden. Einige Jahre später konnte dieser Effekt von Fresnel (2) an Glas direkt als Richtungsunterschied nachgewiesen werden. Als erster hat Neumann (3) eine phänomenologische Theorie dieser Erscheinung gegeben, die von Voigt (4) auf eine an die Lorentzsche Elektronentheorie der Dispersion anschließende Form gebracht und von Pockels (5) für anisotrope Medien phänomenologisch erweitert wurde. Eine zahlenmäßige Errechnung der elasto-optischen Koeffizienten aus den Elastizitätskonstanten gestatten die vorliegenden Ansätze nicht.

Die bei Vernachlässigung der Änderung der Eigenfrequenzen aus der Dispersionstheorie folgende Refraktionsformel

$$f(n) = R \cdot d, \qquad (1)$$

in der d die Dichte und R die Refraktionskonstante bedeuten, führt in der Praxis zu keinem befriedigenden Ergebnis (6).

§ 2. $dn = f(N, \lambda_k)$.

Die klassische Dispersionsformel vom Sellmeierschen Typ lautet

$$n^2 - 1 = \sum_k \frac{\varrho_k}{\omega_k^2 - \omega^2}.$$

Die ω_k stellen die bei nichtabsorbierenden Substanzen außerhalb des sichtbaren Gebietes auftretenden molekularen Eigenfrequenzen dar

und lassen sich vermittels der Relation

$$\omega_k = \frac{2\pi c}{\lambda_k}$$

durch die entsprechenden Eigenwellenlängen ausdrücken. In

$$\varrho_k = \frac{4\pi N_k \cdot e_k^2}{m_k}$$

bedeutet der Faktor N_k die Zahl der mitschwingfähigen Teilchen pro Volumeneinheit. Unter der Annahme, daß jedes Molekül f_k mitschwingfähige Teilchen vom Modus k enthält, läßt sich N_k durch die Gleichung

$$N_k = f_k \cdot N$$

als lineare Funktion der Zahl (N) der Moleküle pro Volumeneinheit darstellen.
Wird

$$n^2 - 1 = f(n)$$

und

$$\frac{f_k \cdot e_k^2}{\pi c^2 \cdot m_k} = A_k$$

gesetzt, so lautet der obige Ausdruck für die Dispersion

$$f(n) = \sum_k N \cdot A_k \cdot \frac{\lambda_k^2 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_k^2}. \qquad (2)$$

Der Faktor A_k ist eine von der Deformation unabhängige Konstante, während sowohl N als auch die Eigenwellenlängen λ_k durch die Dichteänderung beeinflußt werden müssen. Da N der Dichte d proportional ist, folgt bei ungeänderten Eigenwellenlängen aus (2) die Refraktionsformel (1). Zur exakten Ermittlung der Änderung des Brechungsindex ist Gl. (2) nach N und den λ_k partiell zu differentiieren. Das ergibt

$$\frac{\partial f(n)}{\partial n} \cdot dn = \frac{\partial f(n)}{\partial N} dN + \sum_k \frac{\partial f(n)}{\partial \lambda_k} d\lambda_k,$$

bzw.

$$f'(n) \cdot dn = f(n) \frac{dN}{N} + 2 \sum_k \frac{d\lambda_k}{\lambda_k} \cdot N \cdot A_k \cdot \frac{\lambda_k^2 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_k^2} \left(1 + \frac{\lambda_k^2}{\lambda^2 - \lambda_k^2}\right). \qquad (3)$$

Ein beliebiger, in Richtung s senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung schwingender, linear polarisierter Strahl mit dem Brechungsindex n_s trifft beim Durchsetzen des zu untersuchenden Mediums auf Resonatoren, die er zum Mitschwingen anregt. Die lineare Ausdehnung eines solchen Resonators in der s-Richtung möge mit a_s bezeichnet werden. Dann soll die einfache Proportionalität

$$\lambda_{ks} = C_{ks} \cdot a_{ks} \qquad (4)$$

gelten, wobei die Frage nach der physikalischen Beschaffenheit des Resonators unerörtert bleibt. Wird die lineare Ausdehnung des betrachteten Körpers in Richtung s mit l_s bezeichnet, und der Quotient

$$\frac{l_s}{a_{ks}} = m_{ks} \qquad (5)$$

genannt, so erhält man durch logarithmische Differentiation von (4) und (5) die Beziehung

$$\frac{d\lambda_{ks}}{\lambda_{ks}} = \frac{dl_s}{l_s}, \qquad (6)$$

in der der Quotient $\frac{dl_s}{l_s}$ von k unabhängig ist.
Weiter ist die Zahl (N) der Moleküle pro Volumeneinheit umgekehrt proportional dem Volumen V, d. h.

$$N \cdot V = \text{const}$$

und damit

$$\frac{dN}{N} = -\frac{dV}{V}. \qquad (7)$$

Vermittelst der Gleichungen (6) und (7) formt sich (3) um zu

$$dn_s = -\frac{1}{f'(n_s)} \left(f(n_s) \frac{dV}{V} - 2\psi_s \cdot \frac{dl_s}{l_s} \right), \qquad (8)$$

worin

$$\psi_s = \sum_k N A_{ks} \cdot \frac{\lambda_{ks}^2 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{ks}^2} \left(1 + \frac{\lambda_{ks}^2}{\lambda^2 - \lambda_{ks}^2}\right). \qquad (9)$$

Voigt (7) kommt auf anderem Wege zu einer formal ähnlichen Gleichung, die in der hier angewandten Bezeichnungsweise

$$dn_s = -\frac{1}{f'(n_s)} \left[(f(n_s) + P') \frac{dV}{V} - (P' - P) \frac{dl_s}{l_s} \right] \qquad (8')$$

lautet, worin

$$P = \sum_k N A_{ks} \cdot \frac{\lambda_{ks}^4 \cdot \lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_{ks}^2)^2} \cdot p_s$$
$$P' = \sum_k N A_{ks} \cdot \frac{\lambda_{ks}^4 \cdot \lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_{ks}^2)^2} \cdot p_s'. \qquad (9')$$

Auch der Neumannsche Ansatz läßt sich auf eine ähnliche Form bringen. Die Konstanten p_s und p_s' müssen jedoch experimentell ermittelt werden.

§ 3. Allseitig gleicher Druck.

Für allseitig gleichen Druck gilt bei isotropen Körpern die Relation

$$\frac{dl_s}{l_s} = \frac{dV}{3V}$$

und an Stelle der Gleichungen (8) und (8′) treten die Beziehungen

$$d\,n = -\frac{1}{f'(n)}\left(f(n) - \frac{2}{3}\psi\right)\frac{dV}{V}, \qquad (10)$$

bzw.

$$d\,n = -\frac{1}{f'(n)}\left[f(n) + \frac{1}{3}(P + 2P')\right]\frac{dV}{V}. \qquad (10')$$

In der Tat zeigt sich bei allseitig gleicher Belastung isotroper Körper keine Doppelbrechung, was durch das Verschwinden des Vektorgliedes $\frac{dl_s}{l_s}$ bedingt ist, da ja der Volumänderung $\frac{dV}{V}$ eine Richtung nicht zugeordnet ist.

§ 4. Die Funktion ψ.

Wenn man sich in der Betrachtung auf die beiden dem sichtbaren Gebiet benachbarten Eigenschwingungen im Ultraroten und Ultravioletten mit den Wellenlängen λ_r und λ_v beschränkt und für $N \cdot A_k \cdot \lambda_k^4$ die in der Literatur für diesen Ausdruck übliche Bezeichnung M_k setzt, so ergibt sich ψ, unter Vernachlässigung höherer Potenzen der kleinen Glieder, zu

$$\psi = \frac{M_v}{\lambda_v^2}\left(1 + 2\,\frac{\lambda_v^2}{\lambda^2} + 3\,\frac{\lambda_v^4}{\lambda^4}\right) + \frac{M_r}{\lambda_r^2}\cdot\frac{\lambda^4}{\lambda_r^4}. \qquad (11)$$

Einem Vorschlag von Herrn Professor Jentzsch zufolge wurde die Gleichung (6) unstetig angesetzt. Unter der Voraussetzung, daß die ultraviolette Eigenschwingung durch die elastische Deformation keine Änderung erfährt, treten an Stelle der Gleichung (6) die Beziehungen

$$\left.\begin{aligned}\frac{d\,\lambda_r}{\lambda_r} &= \frac{d\,l}{l}\\ \frac{d\,\lambda_v}{\lambda_v} &= 0\end{aligned}\right| \qquad (6a)$$

Dann ergibt sich ψ zu

$$\psi = \frac{M_r}{\lambda_r^2}\cdot\frac{\lambda^4}{\lambda_r^4}. \qquad (11a)$$

Da $\frac{\lambda^4}{\lambda_r^4}$ im allgemeinen sehr nahe gleich Null ist, dürfte bei Gültigkeit dieses Ansatzes eine merkliche Doppelbrechung durch elastische Deformation nicht erzielbar sein, was mit der Erfahrung im Widerspruch steht.

Nachtrag: Vorstehende Theorie habe ich am Quarz experimentell bestätigen können und werde demnächst in den Ann. d. Phys. darüber berichten.

Literatur.

1) D. Brewster, Phil. Trans. 1815, S. 60; 1816, S. 156; Trans. Edinbg. Roy. Soc. **8**, 369, 1818.
2) A. Fresnel, Bull. des Scienc. par la Soc. philomat. 1822, S. 139; Ann. chim. phys. (2) **20**, 376, 1822; Oeuvr. compl. **1**, 713, Paris 1866.
3) F. Neumann, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. zu Berlin p. 1, 1843; Pogg. Ann. **54**, 449, 1841.
4) W. Voigt, Ann. d. Phys. (Drude) **6**, 459, 1901.
5) F. Pockels, Wied. Ann. **37**, 151, 1889.
6) G. Jäckel, Gehrcke-Handbuch d. phys. Optik, **1**, 186, Leipzig 1927.
7) W. Voigt, Zit. 4), Gl. (31), (32), S. 467.

H. Senftleben (Breslau), Der Unterschied in der Einwirkung magnetischer und elektrischer Felder auf den Wärmestrom in Gasen. (Aus dem Physikalischen Institut der Universität Breslau.)

Wie in einigen früheren Veröffentlichungen (Physik. Zeitschr. **31**, 822 u. 961, 1931) mitgeteilt wurde, nimmt der Wärmetransport durch paramagnetische Gase ab, wenn diese in ein magnetisches Feld gebracht werden. Dieser Effekt zeigt in seiner Abhängigkeit von Feldstärke, Druck und Temperatur relativ einfache Gesetzmäßigkeiten. Weitere Untersuchungen experimenteller und theoretischer Art über diese Einwirkung des Magnetfeldes sind noch im Gange. — Ferner gelang es, auch einen Einfluß elektrischer Felder auf den Wärmestrom in Gasen nachzuweisen (Vortrag a. d. Tagung des Gauver. Thür. Sachs. Schles. d. D. Phys. Ges. in Jena am 31. Mai 1931, vgl. Physik. Zeitschr. **32**, 550, 1931). Auch hier ist bereits eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten über die Abhängigkeit dieses Effektes von den äußeren Bedingungen ermittelt worden. Während aber der Wärmestrom durch magnetische Felder herabgesetzt wird, bewirken elektrische Felder ein Anwachsen desselben. Diese Gegensätzlichkeit im Richtungssinn der beiden Effekte tritt auch in den erwähnten Gesetzmäßigkeiten deutlich hervor, so daß die Frage auftauchte, ob es sich überhaupt um analoge Effekte handele.

Durch kürzlich ausgeführte Untersuchungen ist es nun gelungen, einen prinzipiellen Unterschied der beiden Effekte festzustellen. Der magnetische Effekt erweist sich als unabhängig davon, ob in dem Gase Strömungen auftreten oder nicht. Für das Zustandekommen des elektrischen Effektes dagegen sind diese unbedingt erforderlich. Unterbindet man durch geeignete Versuchsbedingungen Strömungen im Gefäß, so verschwindet der Einfluß des elektrischen Feldes auf den Wärmestrom, während der des magnetischen Feldes im wesentlichen unverändert bleibt. Der magnetische Effekt ist als ein reiner Wärmeleitungs-Effekt anzusehen, bestehend in einer Abnahme des molekularen Wärmeleitvermögens; diese Deu-

tung konnte durch direkte Versuche gestützt werden[1]).

Für den elektrischen Effekt dagegen legen eingehende Versuche, über die an anderer Stelle berichtet werden wird, folgende Deutung nahe: In dem elektrischen Felde (bis etwa 100000 Volt/cm) findet eine Assoziation der Gasmoleküle statt; die hierbei gebildeten Mehrfachmoleküle gelangen durch Strömung an Orte höherer Temperatur; dort dissoziieren sie, verbrauchen dabei Wärmeenergie und bewirken derart die beobachtete Zunahme des Wärmetransports von heißeren nach kälteren Stellen des Gases. — Eine dem magnetischen Effekt dem Sinne nach entsprechende Wärmeleitungsänderung durch elektrische Felder ist zu erwarten, konnte aber bisher nicht mit Sicherheit beobachtet werden.

1) Sie findet eine weitere Bestätigung in Beobachtungen über die Einwirkung magnetischer Felder auf die innere Reibung von Gasen, die unlängst im Physikalischen Institut der Universität Leipzig angestellt worden sind, wie mir Herr Dr. Sack freundlicherweise mitteilte.

Martin Mäder (Halle a. d. S.), Reichweiten und Gesamtionisation von α-Strahlen in Gasen. (Aus dem Institut für Experimentalphysik Halle a. d. S.)

Mit dem hochempfindlichen Duantenelektrometer[1]) werden Messungen der Ionisation vorgenommen, die durch die α-Strahlung des Poloniums (Radium F) in Gasen hervorgerufen wird. Durch eine Kompensationsanordnung konnte die Genauigkeit der Strommessung auf 0,15 Proz. gesteigert werden. Als Ionisierungsgefäß wird eine Hohlkugel aus Kupfer mit dem Innenradius von 3,9 cm verwendet, in dem das α-strahlende Poloniumpräparat zentrisch aufgestellt ist (s. Fig. 1: Apparaturschema). Die untersuchten Gase sind: Luft, Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff. Die Methode beruht — bei konstant bleibender Entfernung: Strahlungsquelle — Ionisierungsgefäß — auf der Druckvariation in der Ionisierungskammer und stellt somit eine Anwendung der Geigerschen Methode aus dem Jahre 1911[2]) mit genauerer Strommessung dar.

1) Vereinfachtes Hoffmannsches Duantenelektrometer. G. Hoffmann u. W. S. Pforte, Physik. Zeitschr. **31**, 822, 1930; K. Engel und W. S. Pforte, Physik. Zeitschr. **32**, 81, 1931.

2) H. Geiger und J. M. Nuttall, Phil. Mag. (6) **22**, 613, 1911; **23**, 445, 1912; **24**, 653, 1912.

Die Abhängigkeit des Ionisierungsstromes von dem in der Kammer herrschenden Druck veranschaulichen die gemessenen Kurven der

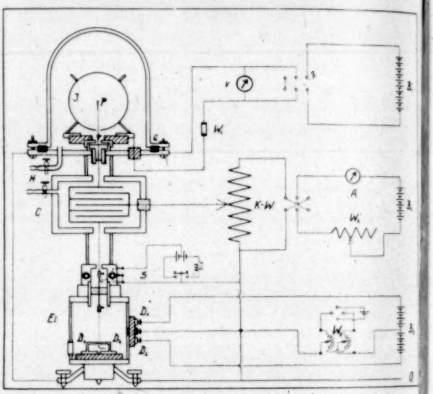

Fig. 1.

Fig. 2. Aus zeitlich verschiedenen Druckabhängigkeitsbestimmungen wird die Abnahme des Ionisierungsstromes mit der Zeit erhalten. Hieraus berechnet sich die Zerfallskonstante λ für Polonium zu:

$$\lambda = 3{,}46 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{min}^{-1},$$

was einer Halbwertszeit von:

$$T = 138{,}83 \text{ Tagen entspricht.}$$

Die aus der Druckabhängigkeitsbestimmung sich direkt ergebende Kurve 1 der Fig. 3 (hier

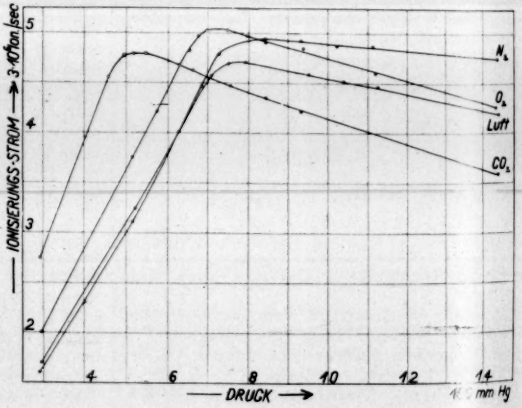

Fig. 2.

ist Luft als Beispiel gewählt) ist als solche nicht unmittelbar zu verwerten, da für höhere Drucke infolge größerer Gasdichte der Sättigungsgrad abnimmt, woraus sich das Absinken der Kurve erklärt. Infolgedessen ist eine Korrektion auf 100 proz. Sättigung erforderlich. Das Ergebnis dieser Korrektion zeigt die Kurve 2, die die in dem betreffenden Gase stattfindende Gesamtionisierung darstellt. Bezogen auf Luft als Standard mit der Einheit 1 ergibt sich als relative Gesamtionisierung in den Gasen: Kohlensäure: 1,01; Sauerstoff: 1,09; Stickstoff: 1,01. Durch Differentiation der Kurve 2 wird die übliche Reichweitenkurve: die sogenannte „Bragg-Kurve" erhalten (in der Figur 3: die Kurve 3), in der die differentielle Ionisierung pro Wegzentimeter der Bahn des α-Teilchens veranschaulicht wird. Aus den hier vorliegenden Messungen resultieren für die Reichweiten der α-Strahlen des Poloniums in den untersuchten Gasen

Luft: $R_{0,760} = 3{,}73$ cm,
Kohlensäure: $= 2{,}57$ cm,
Sauerstoff: $= 3{,}53$ cm und
Stickstoff: $= 3{,}96$ cm.

Die Berechnung des Bremsvermögens ermöglicht die Beziehung:

$$s = \frac{\varrho / A \cdot d}{\varrho' / A' \cdot d'}.$$

Hieraus ergibt sich das Bremsvermögen s der benutzten Gase gegenüber Polonium-α-Strahlen zu:

$s = 0{,}945$ in Stickstoff,
$s = 1{,}000$ in Luft,
$s = 1{,}061$ in Sauerstoff und
$s = 1{,}447$ in Kohlensäure.

Ferner werden in diesen Gasen Sättigungscharakteristiken bei verschiedenen Drucken aufgenommen. Die Fig. 4 gibt als Beispiel hierfür die Messungen in Sauerstoff wieder für die Drucke: 1.) 300; 2.) 500; 3.) 760; 4.) 1100; 5.) 1400 mm Hg. — Die ausführliche Veröffentlichung erfolgt demnächst.

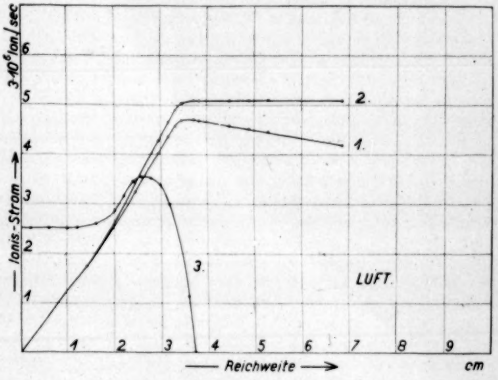

Fig. 3.

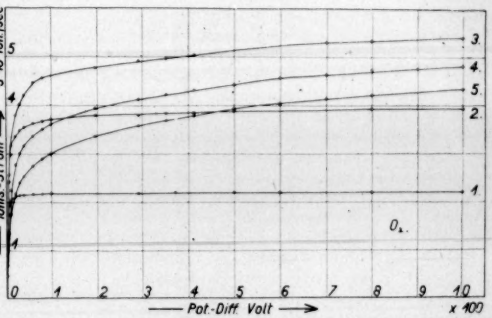

Fig. 4.

F. Jentzsch und Cl. Münster (Jena), Unähnliche Abbildung durch einen Kreisring. (Vorgetragen von Cl. Münster.)

Der Begriff des optischen Bildes kann allgemein so formuliert werden: Läßt sich in einem beliebigen Strahlenverlauf die Helligkeitsverteilung $\varphi(b)$ in einem beliebigen Schnitt B der Helligkeitsverteilung $f(a)$ in einem anderen Schnitt A zuordnen, so nennen wir $\varphi(b)$ ein Bild von $f(a)$. Der Abbildungsvorgang läßt sich symbolisch durch eine Integralgleichung [1]) darstellen:

$$\varphi(b) = \int_A K(a, b)\, f(a)\, da. \qquad (1)$$

Die Integration ist über das „Objekt" A zu erstrecken. Der Kern $K(a, b)$ ist durch die Art des die Abbildung vermittelnden Prozesses ge-

1) L. Mandelstam, Festschrift für Heinr. Weber, Leipzig 1912, S. 228—241.

geben (z. B. „Fraunhofersche Beugung an einer bestimmten kreisförmigen Öffnung"). Man wählt in den meisten Fällen die Lage von A und B so, daß sie sich wie Lichtquelle und Beugungsbild bei Fraunhoferscher Beugung verhalten oder, was dasselbe besagt, daß sie geometrisch-optisch konjugierte Ebenen darstellen. Diese Abbildung ist in der Regel unähnlich und vieldeutig[1]). Die Fruchtbarkeit der allgemeinen Definition des Bildes erweist sich besonders bei den Versuchen zur Erweiterung der Beobachtungsgrenzen, die durch die Bedingungen der ähnlichen Abbildung und des objektiven Auflösungsvermögens gegeben sind. Die Aufgaben der Astronomie und Ultramikroskopie sind so beschaffen, daß nur durch Verzicht auf Ähnlichkeit und geometrische Ausmessung des Bildes eine wesentliche Erweiterung unserer Kenntnis von der Größe der Fixsterne und Ultramikronen denkbar ist. Die Vieldeutigkeit des unähnlichen Bildes kann durch plausible Annahmen entweder über die Größe oder über das Ausstrahlungsdiagramm des betrachteten Objekts eliminiert werden.

Zur Auswertung des unähnlichen Bildes können prinzipiell als Elemente der Helligkeitsverteilung dienen: 1. Die Lage der Maxima und Minima, 2. ihre Intensitätsverhältnisse, 3. die Form des Intensitätsverlaufs zwischen ihnen. Die Brauchbarkeit einer Methode hängt zunächst von der Empfindlichkeit ab, mit der sich diese Elemente mit den Objektdaten ändern. Sie ergibt sich aus der Diskussion der Gl. (1). In den meisten Fällen ist das aber zu umständlich und man ist auf eine empirische Prüfung der verschiedenen Möglichkeiten angewiesen, bei der als weitere Gesichtspunkte Genauigkeit, Helligkeit, bequeme Anwendung und Auswertung, Anpassung an die Eigenschaften von Fernrohr und Mikroskop von Wichtigkeit sind.

Die Lage der Maxima und Minima ändert sich in den hier in Betracht kommenden Fällen nur sprungweise mit der Objektgröße. Sie kommt also für Meßzwecke nicht in Frage. Anders ist es, wenn die beugende Begrenzung selbst „Objekt" ist, wie z. B. bei der Ausmessung dünner Drähte. Die Form des Helligkeitsabfalls ist mit einer Ausnahme überhaupt noch nicht untersucht worden, was z. T. im Fehlen eines geeigneten photometrischen Verfahrens seinen Grund hat. Es handelt sich hier aber um eine wichtige und nicht aussichtslose Aufgabe. Bis zu ihrer Lösung bleiben die Intensitätsverhältnisse der Maxima und Minima das einzige Auswertungsmittel. Nach Michelson und Fabry bedient man sich zweckmäßig der Funktion

$$V = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}} \qquad (2)$$

der sog. „Sichtbarkeit". Damit ergeben sich zwei grundsätzlich verschiedene Methoden: 1. Man ändert die Parameter des abbildenden Systems so lange, bis V einen ausgezeichneten Wert, etwa $V = 0$ annimmt. Darauf beruht das Michelsonsche Doppelspaltinterferometer, bei dem dann eine einfache Beziehung den Winkeldurchmesser des Objekts liefert. Mit diesem Verfahren kommt man aber nur bei astronomischen, nicht bei mikroskopischen Anwendungen wesentlich über das objektive Auflösungsvermögen des verwendeten Instrumentes hinaus. 2. Man läßt die Versuchsparameter unverändert und mißt den dem betreffenden Objekt zugeordneten Wert von V[1]). Dann findet man die Größe des Objekts entweder ebenfalls durch eine Formel oder durch graphische Interpolation einer empirischen Eichkurve. Mit diesem Verfahren läßt sich, abgesehen von sonstigen Vorzügen, das klassische Auflösungsvermögen um mindestens eine Zehnerpotenz überschreiten.

Wir haben eine Reihe von Interferenz- und Beugungsanordnungen unter den angeführten Gesichtspunkten untersucht, so die Fresnelsche und Fraunhofersche Beugung an einem Spalt. Als besonders geeignet erwies sich die Abbildung durch einen Kreisring[2]). Zunächst wurde die Theorie für punktförmige Objekte photographisch-photometrisch geprüft. Es gilt für die Intensität in der Brennebene eines Kreisringobjektivs[3])

$$I = 4\pi^2 \varrho_1^4 \left\{ \frac{J_1(\varkappa r \varrho_1)}{\varkappa r \varrho_1} - \vartheta^2 \frac{J_1(\varkappa r \varrho_2)}{\varkappa r \varrho_2} \right\}^2 \qquad (3)$$

bei schmalem Kreisring

$$I = 4\pi^2 \bar{\varrho}^2 (\varrho_2 - \varrho_1)^2 \cdot J_0^2(\varkappa r \bar{\varrho}), \qquad (4)$$

wo ϱ_1 und ϱ_2 die beiden Radien, r die Winkelkoordinate in der Bildebene bedeuten, $\vartheta = \frac{\varrho_1}{\varrho_2}$, $\bar{\varrho} = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}$, $\varkappa = \frac{\pi}{\lambda}$. Für die 0., 1., 2. Ordnung betrug die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment für die Lage der Maxima und Minima etwa 2 Proz., für die Intensitätsverhältnisse der Maxima bei Extrapolation auf das Objekt Null etwa 5 Proz.

1) F. Jentzsch, „Grenzen der Mikroskopie" in Zeitschr. f. wiss. Mikroskopie **47**, 145—171, 1930, besonders S. 153—155.

1) Von K. Kühne beim Doppelspalt angewandt. Ann. d. Phys. **4**, 215, 1930.

2) E. Böhme, Naturw. **19**, 691, 1931. Ausführlicher in seiner demnächst erscheinenden Dissertation.

3) K. Strehl, Theorie des Fernrohrs, S. 86 ff., Leipzig 1894.

Geht man zu ausgedehnten Objekten über, so liefert Gl. (3) bzw. (4) den Kern der Integralgleichung (1). Es zeigt sich, daß die strenge Integration praktisch undurchführbar ist. Wir haben daher graphisch integriert und den sich daraus ergebenden allgemeinen Verlauf des Beugungsbildes mit der Objektgröße in Übereinstimmung mit dem Experiment gefunden. — Eine gewisse Schwierigkeit macht noch die Auffassung von $V = V(f[a])$ als „Sichtbarkeit". Denn wie man leicht sieht, fällt $V = 0$ beim Kreisring nicht, wie beim Doppelspalt, mit dem Verschwinden des Streifensystems zusammen, sondern liegt an einer benachbarten, durch ihr Aussehen nicht ausgezeichneten Stelle. Es empfiehlt sich aber trotzdem, die Definition von V formal beizubehalten und den dem Verschwinden der Interferenzringe entsprechenden Wert als V_0 zu bezeichnen. Es wurde die Abhängigkeit der Stelle $V = V_0$ von der Größe des selbstleuchtenden Objekts und des Kreisringdurchmessers bestimmt. Die erhaltene Kurve verläuft 5 Proz. unterhalb der entsprechenden beim Doppelspalt, wenn man statt des dort auftretenden Parameters $^1/_2$ den Wert 1 und an Stelle des Abstandes der beiden Spalte den mittleren Durchmesser 2ϱ des Kreisringes setzt.

Weiterhin wurde für eine Reihe von Kreisringen V als Funktion der Größe gleichmäßig selbstleuchtender, zunächst kreisförmiger Objekte gemessen. Diese Kurve ist also die Eichkurve der benutzten Anordnung für einen bestimmten Kreisring, durch deren graphische Interpolation sich die Größe eines Objektes, für das V bekannt ist, ermitteln läßt. Die Anwendung einer empirischen Eichkurve hat den Vorteil, daß alle etwaigen Fehler der Apparatur in sie eingehen und daß bei strenger Erhaltung der übrigen Bedingungen die Spiegelung der in den Maximis und Minimis gemessenen Schwärzungswerte an der Schwärzungskurve überflüssig wird. Das ist für manche Anwendungen von großer Wichtigkeit. Man nimmt dann als Eichkurve direkt die V-Werte der Schwärzung. Entsprechendes gilt für lichtelektrische Photometrie.

Der wesentliche Vorzug des Kreisrings vor dem Doppelspalt liegt darin, daß bei nicht kreisförmigem Objekt eine einzige Aufnahme genügt, um durch Ausphotometrieren längs verschiedener Durchmesser des Beugungsbildes die Ausdehnung des Objektes in den entsprechenden Azimuten zu ermitteln. Dabei dürfen allerdings die Abweichungen der Ausdehnungen voneinander nicht beliebig sein: aus den Aufnahmen des Herrn Böhme ergibt sich aber, daß bei der Messung in zwei zueinander senkrechten Azimuten eine gegenseitige Störung nicht eintritt, wenn in keinem der beiden Azimute der Wert $V = V_0$ erreicht wird. Aus einer großen Zahl von Messungen folgt, daß der Fehler bei der Ausmessung von Objekten von der Größe 1″ bis 10″ mit einem Kreisringfernrohr vom klassischen Auflösungsvermögen 10″ etwa 5 Proz. beträgt. Weitere Vorzüge gegenüber dem Doppelspalt bestehen in der stärkeren Helligkeit, in der Benutzung nur einer Objektivzone und in der Bequemlichkeit, mit der man die für die Praxis wichtige Feststellung treffen kann, ob man sich vor oder hinter der Stellung $V = V_0$ befindet. Das folgt aus dem zentralsymmetrischen Charakter des Beugungsbildes. — Damit dürfte die Brauchbarkeit der Methode erwiesen sein. An ihrer Anwendung auf die Ausmessung von Nichtselbstleuchtern wird gearbeitet.

BESPRECHUNGEN.

F. Junklitsch, Wärmeübertragung bei Maschinen. 21 Seiten, 25 Zahlentafeln und 32 Abbildungen. Beihefte z. Gesundheits-Ingenieur, Reihe 1, Heft 26. München und Berlin 1929. Verlag R. Oldenbourg. Preis geb. RM 4.20.

Die Untersuchungen befassen sich mit der Frage der Abhängigkeit des Wärmeüberganges in Kolbenmaschinen von Druck, Wandtemperatur, Kolbengeschwindigkeit und Zeit. Unter Heranziehung der Arbeiten von W. Nusselt, H. Junkers, D. Clerk, Ch. Ellis und R. V. Wheeler werden eingehende Vergleiche und Untersuchungen durchgeführt, die zu folgenden zusammenfassenden Ergebnissen führen.

Der Wärmeaustausch in der Kolbenmaschine findet statt durch Strahlung und Leitung mit Konvektion, wobei die von W. Nusselt für beide Arten des Wärmeaustausches angegebenen Gleichungen die Vorgänge am besten wiedergeben. Bei Verbrennungsmaschinen tritt hierzu noch eine beträchtliche Erhöhung des Wärmeflusses jeweils unmittelbar nach der Zündung, was zurückzuführen ist auf das Nachleuchten des verbrannten Gasgemisches. Zur genauen Klärung dieser Erscheinung sind weitere Untersuchungen erforderlich.

Die sorgsam und kritisch durchgeführten Untersuchungen der vorliegenden Veröffentlichung liefern einen wertvollen Beitrag zur Klärung der verwickelten Wärmeaustauschvorgänge in Kolbenmaschinen.

Reiher.

Jahrbuch für Röntgenologie 1930 unter redaktioneller Leitung von R. Rigler-Hufeland, Darmstadt. Berlin und Leipzig. Verlag von Walter de Gruyter und Cie. RM 12.—, geb. RM 13.50.

Das Jahrbuch versucht zum erstenmal einen Überblick über die in einem Jahr erschienene große röntgenologische Literatur zu geben. Für den Physiker sind von Interesse die Übersichtsreferate: „Physikalische Röntgenologie" von L. Grebe, Bonn, „Technische Röntgenologie" von H. Chantraine, Betzdorf. Beide Arbeiten sind durchaus lesenswert. Man möchte wünschen, insbesondere das erste Referat wäre ausführlicher gehalten.

Wertvoll ist vor allem die Zusammenstellung der inländischen und ausländischen Literatur über Röntgenphysik im Anschluß an den Aufsatz von L. Grebe.

Für den medizinischen Physiker kommen auch die Anwendungsgebiete in Frage. Besonders interessiert der Aufsatz von Burgheim, Berlin, über die Röntgenstrahlenbiologie, der gleichfalls gut ist und eine Literaturübersicht bietet. F. Dessauer.

Arthur Haas, Die Grundlagen der Quantenchemie. Eine Einleitung in 4 Vorträgen. Gr.-8°. 74 S., mit 7 Figuren. Leipzig 1929. Akad. Verlagsgesellschaft m. b. H. Brosch. RM 3.80.

In vier Vorträgen: I. Die Arithmetik der chemischen Periodizität; II. Die Quantentheorie der Valenz und der chemischen Kräfte; III. Elektronengruppierung und Grundstoffsysteme; IV. Quantenprobleme der Molekular- und Kernstruktur, sucht der Verfasser einen Überblick über die für die Chemie wichtigsten Ergebnisse der Quantenphysik zu geben. Da das Buch sich an den Anfänger und Nichtspezialisten wendet und nur die bisher erkannten Zusammenhänge aufgezeigt werden sollen, kann der völlige Verzicht auf die mathematische Formulierung durchaus gutgeheißen werden. Das volle Verständnis der behandelten Probleme soll und kann mit einer Einführung nicht erreicht werden; ihren Zweck der Orientierung über das schwierige Gebiet erfüllt die bemerkenswert klare und fesselnde Darstellung durchaus. G. Wagner.

L. L. Whyte, Critique of Physics. 196 S. London 1931. Kegan Paul & Co. Geb. 10 s. 6 d.

Die Schwierigkeiten, die sich heute prinzipiell einer Vereinigung der Relativität und der Quantentheorie in den Weg zu stellen scheinen, nimmt das vorliegende Buch zum Anlaß einer kritischen Untersuchung der Grundlagen dieser beiden Theorien. Darüber hinausgehend soll es aber auch einen Versuch darstellen, die Wege zu skizzieren, auf denen eine weitere Entwicklung möglich wäre.

Als Ziel wird eine einheitliche Theorie postuliert, in der statt der heute noch benutzten sechs unabhängigen universellen Konstanten c, G, M, m, e und h nur noch je eine universelle Länge, Zeit und Masse auftritt. Eine exakte Analyse des Raum-Zeit-Begriffes, der in die Bestimmung der sechs Konstanten eingeht, soll einen Wink geben, in welcher Richtung eine Ableitung der dimensionslosen Größen

$$\alpha = \frac{e^2}{hc} \qquad \beta = \frac{lM}{m} \qquad \gamma = \frac{e^2}{GM^2}$$

gesucht werden könnte. Besonderes Gewicht soll dabei auf die rein topologische Relation der raumzeitlichen Koinzidenz gelegt werden.

Eigenartig ist die Forderung, daß in der zukünftigen einheitlichen Theorie die Zeit nicht als unabhängiger Parameter erscheinen, sondern unter Benutzung des Atomismus von Uhren eliminiert werden soll.

Wenn auch die Betrachtungen viel zu allgemein sind, um eine konkrete Basis für den Weiterbau der Theorie zu liefern, und die gestellten Forderungen nicht so zwingend scheinen, daß man über sie nicht noch verschiedener Meinung sein könnte, sind sie doch in ihren Bemühungen, ein Programm aufzustellen, von Interesse.

Bemerkenswert ist das Buch durch die breite Grundlage, auf die es sich stützt, und durch die souveräne Art, in der die Grundzüge der bisherigen Theorien behandelt werden. Bloch.

Funktionentheorie und ihre Anwendung in der Technik. Vorträge von R. Rothe, W. Schottky, K. Pohlhausen, E. Weber, F. Ollendorff, F. Noether. Hrsg. von R. Rothe, F. Ollendorff, K. Pohlhausen. Gr.-8°. VII u. 173 S., m. 108 Textabbildungen. Berlin 1931. J. Springer. Geb. RM 16.—.

Der erste Teil: „Mathematische Grundlagen" (R. Rothe) gibt eine sehr übersichtliche Einführung in die komplexe Funktionentheorie; das für die späteren Anwendungen Wichtige wird dabei besonders berücksichtigt, vor allem: Potentialtheorie, Strömungslehre; Stoßfunktion (dargestellt durch ein „Hackenintegral"); Systeme gewöhnlicher linearer Differentialgleichungen, insbesondere durch Stoßfunktionen erregter (Heaviside-Wagnersche Formel); konforme Abbildung. — Der zweite Teil „Anwendungen" umfaßt: A. Aufbau elektrischer und magnetischer Felder aus Quellenlinienpotentialen (W. Schottky), wobei behandelt werden z. B. Gitterpotential und Durchgriff einer Verstärkerröhre; Verstärkerröhrenfeld (mittels konformer Abbildung) u. a. — B. Zweidimensionale Strömungsfelder (K. Pohlhausen): Berechnung des stationären Strömungsfeldes um zylindrische Körper sowie der Kräfte, welche auf den Körper wirken, insbesondere des Auftriebes für den Fall eines Tragflügels im strömenden Medium. — C. Feldausbildung an Kanten (E. Weber) (Mathematisch gesprochen handelt es sich dabei wesentlich um die konforme Abbildung von Polygonen auf die Halbebene). Behandelt werden u. a.: Kraftlinienverlauf am Rande eines Schenkelpoles, Plattenkondensator, magnetisches Feld einer Nut. — D. Komplexe Behandlung elektrischer und thermischer Ausgleichsvorgänge (F. Ollendorff): Im wesentlichen handelt es sich um Lösungen linearer Differentialgleichungen mittels Hackenintegrale und um deren Auswertung. Berechnet wird u. a. die Erwärmungskurve bei reiner Leitungs-Wärmeabfuhr, bei äußerer und bei innerer Kühlung; der Ständerstoßstrom beim Einschalten einer Drehfeldmaschine mit Wirbelstromläufer. — E. Ausbreitung elektrischer Wellen über der Erde (F. Noether). Es handelt sich um die Ausbreitung der von einer Vertikalantenne ausgehenden elektromagnetischen Wellen längs der Erde, wobei die Erde nicht als kugelförmig, sondern als homogener Halbkörper (von einheitlicher Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit) angenommen wird. Im Hinblick auf die unterschiedlichen

Lösungen, welche dieses Problem gefunden hat, bemerkt Verfasser, daß seine Darstellung eine mittlere Linie einhalte, welche ihm am geeignetsten erscheine, um die aufgetretenen Unterschiede klarzustellen. — Das Buch ist sehr klar geschrieben, ein Namen- und Sachverzeichnis ist beigegeben. Wiewohl das Buch in erster Linie sich an den Techniker wendet, um ihn mit Methoden der Funktionentheorie in ihrer modernen Form und mit ihren Anwendungen vertraut zu machen, so dürfte es doch gerade auch für den Physiker in vieler Hinsicht recht aufschlußreich sein. Die Drucklegung der Vorträge stellt ein sehr begrüßenswertes Unternehmen dar. Haupt.

Horace Lamb, Lehrbuch der Hydrodynamik. Autorisierte deutsche Ausgabe. 2. Auflage. (Nach der 5. englischen Ausgabe.) Besorgt von Dr. Elise Helly, Wien. Mit Geleitwort und Zusätzen von R. von Mises. Gr.-8°. XVI u. 872 S., mit 111 Fig. Leipzig und Berlin 1931. B. G. Teubner. Geb. RM 48.—.

Die 5. Auflage des englischen Originals, die der vorliegenden Übertragung zugrunde liegt, ist an dieser Stelle einer Würdigung bereits unterzogen worden (diese Zeitschrift **27**, 704, 1926). Wir können daher inhaltlich auf die früheren Bemerkungen verweisen. Der Übersetzung ist im allgemeinen durchaus Beifall zu zollen. (In den 10 Zeilen, die Lamb der Prandtlschen Grenzschichttheorie widmet, ist in der Übersetzung leider ein sinnstörender Fehler enthalten.) So können wir dem Herausgeber (v. Mises) und dem Verlag für diese deutsche Ausgabe des immer noch einzig dastehenden klassischen Werkes über die Hydrodynamik ganz besonderen Dank wissen. v. Mises hat das Buch durch mehrere, als Anhang beigefügte Abschnitte, die eigenen Veröffentlichungen entstammen, in erwünschten Richtungen ergänzt (z. B. Tragflügelauftrieb, Gleitschichten).

Nicht unerwähnt darf bleiben, daß die deutsche Ausgabe im Preis völlig der englischen (s. 45) entspricht. L. Schiller.

Handbuch der Experimentalphysik. Herausgegeben von W. Wien † und F. Harms. Bd. XXIV. Teil I: Allgemeine Physik der Röntgenstrahlen von F. Kirchner. IX. 548 S. und 207 Abb. Leipzig 1930. Akademische Verlagsgesellschaft. Geh. RM 53.—, geb. RM 55.—.

Kirchners Buch kommt einem dringenden Bedürfnis in der deutschen Röntgenliteratur entgegen. Es enthält die gesamte Röntgenphysik mit Ausnahme der Kristallinterferenzen und der eigentlichen Röntgenoptik, die in den Bänden VII, 2 von Ott und XXIV, 2 von Lindh behandelt werden.

Der erste Abschnitt befaßt sich hauptsächlich mit technischen Fragen (Röntgenröhren, Hochspannungsquellen, Strahlenschutz), er enthält aber auch eine physikalisch interessante Darstellung über die Gesamtintensität der von den Röhren emittierten Strahlung, die Richtungsverteilung und Polarisation der Bremsstrahlung, endlich die Theorie der Entstehung der Bremsstrahlung.

Im zweiten Abschnitt werden besprochen die Elektronenemission und die unmittelbar damit zusammenhängenden Fragen: lichtelektrischer Effekt (mit einer ausführlichen Darstellung der Absorption), Streuelektronenemission, charakteristische Röntgenstrahlung und charakteristische Elektronenemission, sowie die dadurch verursachten sekundären Wirkungen der Röntgenstrahlen auf die Materie. In letzterem Kapitel werden die Nachweismittel der Röntgenstrahlen ausführlich beschrieben (Ionisation, photographische Wirkung, Fluoreszenz, Geiger-Müller-Zählrohr).

Der dritte Abschnitt (gestreute Röntgenstrahlung) enthält eine ausführliche Darstellung der beim Comptoneffekt auftretenden Wellenlängenänderung und ein Kapitel über die Intensität, die Richtungsverteilung und die Polarisation der Streustrahlung, sowie eine Übersicht der Theorien der Zerstreuung der Röntgenstrahlen. Die Darstellung ist hier verhältnismäßig knapp gehalten, da weitaus die meisten zur Zeit des Abschlusses des Buches vorliegenden Ergebnisse an Kristallen erhalten waren, worüber in Band VII, 2 berichtet ist. Den Schluß bildet ein Abriß über die Wellenlängenbestimmung mit Hilfe von Beugung und Interferenz.

Das Buch wird infolge seines klaren Aufbaus, seiner schönen Darstellungsweise und seiner Vollständigkeit (bis Anfang 1930), der zu Liebe an manchen Stellen vielleicht die Kritik etwas zu sehr zurücktritt, für jeden, der an Röntgenstrahlen interessiert ist, ein wertvolles und unentbehrliches Hilfsmittel sein. L. Bewilogua.

H. Ulich, Chemische Thermodynamik. Einführung in die Lehre von den chemischen Affinitäten und Gleichgewichten. XVI u. 353 S., mit 30 Abb. Dresden u. Leipzig 1930. Th. Steinkopff. Geh. RM 18.50, geb. RM 20.—.

Ulich kann sich in dieser Einführung auf seine Erfahrungen als Mitarbeiter des umfangreichen, mit Schottky und Wagner veröffentlichten Werkes stützen. Die dort eingeführte Terminologie und Symbolik wird auch hier benützt. Für manchen jüngeren Leser wird es daher nicht ganz leicht sein, Kenntnisse, die er sich aus anderen guten Quellen bereits aneignen konnte, wieder zu erkennen. Die neue Symbolik, so gut durchdacht und vollständig sie ist, stellt vielleicht etwas zu große Anforderungen an die Nuancierung eines einzelnen Buchstabens, etwa des ℜ (vgl. S. XIII). Das immer durch neue Varianten vermehrte Durcheinander von Vorzeichen und Symbolen in den verschiedenen Darstellungen der sachlich abgeschlossenen klassischen Thermodynamik ist überreif für eine konventionelle Vereinheitlichung; die Verwirrung ist nicht nur für Anfänger lästig.

Die Anordnung Ulichs weicht in manchen Punkten von der meist üblichen ab. Nach den zwei Hauptsätzen (Kap. I) folgen Grundgesetze (Kap. II) und Anwendungen (Kap. III) der Reaktionsthermodynamik. Es folgt Kap. IV, der Nernstsche Wärmesatz. Erst Kap. V bringt in der speziellen Thermodynamik der Mischphasen die Lehre von den homogenen Gleichgewichten; Kap. VI behandelt kurz Oberflächeneffekte. Die Anordnung betont in Kap. II und III die gemeinsamen Eigenschaften, die eine chemische Reaktion als thermodynamischer Vorgang mit allen andern solchen Vorgängen hat. Dem gewohnten Gedankenkreis des Chemikers kommt erst Kap. V mehr entgegen. Vielleicht wird dies die praktische Einbürgerung des Buches etwas erschweren,

wie überhaupt das Bestreben allgemeine Überlegungen voranzustellen, bevor noch dem Leser alle zugehörigen Tatsachen genügend lebendig werden konnten. Doch kann der Gedankengang gerade wegen dieser Gliederung eine völlig klare Linie einhalten und die Befähigung zu einer überlegten und urteilsfähigen Anwendung der allgemeinen Sätze wird für den gewissenhaften Leser ein so wichtiger Nutzen sein, daß andere Wünsche dahinter mit Recht zurückzustehen haben.

Ulichs Ausführungen sind sachlich einwandfrei und klar formuliert, an vielen Stellen sichtlich Ergebnis sorgfältiger Bemühung um den verständlichsten Ausdruck. Das Gewicht des Textes liegt immer im Wesentlichen, auch von manchen praktisch wichtigen Rechenverfahren wird nur das Grundsätzliche erwähnt. Wertvoll sind die Zusammenstellungen der wichtigsten Standardwerte von Wärmetönungen, Bildungsarbeiten, Entropien. — Das Buch ist vollauf geeignet dem Leser eine tragfähige Grundlage solider thermodynamischer Bildung in moderner Form zu vermitteln.

Vielleicht entschließt sich der Verfasser, entweder gesondert oder als Anhang bei einer Neuauflage eine Sammlung von Aufgaben hinzuzufügen, an denen der Leser zu dem Verständnis des Grundsätzlichen sich auch noch die nötige Routine im thermodynamischen Rechnen erwerben kann.

L. Ebert.

I. Bleibaum, Quantitative Strahlungsmessungen an künstlichen und natürlichen Strahlungsquellen. 8°. V, 88 S., mit 12 Abb. im Text. Jena 1931. G. Fischer. Brosch. RM 5.—.

Die Arbeit hat das Ziel, die in der Strahlenbehandlung derzeit gebräuchlichen Strahlungsquellen hinsichtlich ihrer spektralen Zusammensetzung und spektralen Intensitätsverteilung unter besonderer Berücksichtigung des Ultravioletts zu untersuchen und mit dem natürlichen Sonnenlicht zu vergleichen. In erster Linie will die Arbeit dem Praktiker, vor allem dem Arzt, genaue Zahlengrundlagen geben für eine vergleichende Beurteilung der verschiedenen Bestrahlungslampen. Es ist daher bei allen Messungen besonderer Wert darauf gelegt, die Bedingungen unter denen die Lampen im praktisch-medizinischen Betrieb arbeiten, einzuhalten. Untersucht sind 1. Glühlampen (Sollux-Lampe; Nitra-Lampen zu 500 und 1000 Watt; Kisch-Lampe von Zeiss; Osram-Vitalux-Lampe); 2. Quecksilber-Quarz-Lampen (die Hanauer künstlichen Höhensonnen nach Bach und nach Jesionek; Silektra-Quarz-Lampe; Wiusol-Lampe der Ulbrich-Werke); 3. Kohle-Bogen-Lampen (Silektra-Lampe; Jupiter-Heil-Sonne von Kersten und Ritter mit drei verschiedenen Kohlesorten); 4. die Sonnen- und Himmelsstrahlung in Jena. Die Messungen sind nach drei verschiedenen Methoden durchgeführt, und zwar 1. spektrographisch-photometrisch, 2. lichtelektrisch (Photozelle); 3. sind Integralmessungen breiterer Spektralbereiche nach der Filtermethode mit dem Aktinometer nach Linke ausgeführt. Diese drei Methoden sind in einem besonderen Kapitel eingehend beschrieben. Auf Grund sorgfältiger Kontrollmessungen ist die Genauigkeit jeder Methode festgestellt. Alle Fehlermöglichkeiten sind diskutiert. Die durch Verwendung drei verschiedener Meßprinzipe erreichte erhöhte Sicherheit der Ergebnisse wird leider dadurch eingeschränkt, daß aus meßtechnischen Gründen für eine bestimmte Lampe im allgemeinen nur eine der drei Methoden verwandt ist, so daß der Vorteil einer gegenseitigen vergleichenden Kontrolle wegfällt. Die gesamten Meßergebnisse sind in einer übersichtlichen Tabelle zusammengestellt. Im Anschluß daran sind die Ergebnisse eingehend diskutiert und vor allem der Vergleich der künstlichen Strahlungsquellen mit der Sonnenstrahlung ausführlich behandelt.

Die Arbeiten und Ergebnisse anderer Autoren sind im Text stets sehr sorgfältig angeführt und mit den eigenen Messungen kritisch verglichen. Die einschlägige Literatur ist am Schluß in einem ausführlichen Verzeichnis zusammengestellt.

Hermann Schaefer.

Berichtigung

zur Arbeit von Richard Gans, „Zur Theorie der Magnetisierungskurve isotroper Ferromagnetika in mittleren und starken Feldern", Physik. Zeitschr. **33**, 15, 1932. Herr Richard Becker machte mich in liebenswürdiger Weise brieflich darauf aufmerksam, daß die in meiner vorläufigen Mitteilung eingeführte Größe λ (Gleichung (9)) immer die Bedeutung $\lambda = \frac{HI_\infty}{c}$ hat, wo I_∞ die Sättigung, c die Anisotropiekonstante ist. Das ergibt sich auch aus meiner Gleichung (14), läßt sich aber viel einfacher direkt einsehen. Das abweichende Resultat der Gleichung (19), in welcher übrigens hinter $\frac{HI_\infty}{c}$ das Gleichheitszeichen fehlt, erklärt sich durch einen numerischen Rechenfehler.

Mehr soll an dieser Stelle nicht gesagt werden, da bald die ausführliche Mitteilung über den Gegenstand erscheinen wird.

Königsberg Pr., 13. Januar 1932.

II. Physikalisches Institut.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Greifswald Dr. Teodor Schlomka für Geophysik, an der Universität Leipzig Dr. Felix Bloch für Theoretische Physik, an der Universität Jena Dr. Heinrich Siedentopf für Astronomie.

Ernannt: Oberregierungsrat Dr. Walter Rimarski zum Direktor der Chemisch-Technischen Reichsanstalt Berlin (an Stelle des zurückgetretenen Professor Dr. Fritz Lenze), der Privatdozent für Physik (Physikalisch-kristallinische Metallkunde) Dr. Erich Schmid an der Technischen Hochschule Berlin zum a. o. Professor ebenda, Privatdozent für Physik an der Universität Göttingen Fräulein Dr. Hertha Sponer zum a. o. Professor ebenda, der ord. Professor an der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. Richard Baldus zum ord. Professor der Geometrie an der Technischen Hochschule München.

In den Ruhestand: Der ord. Professor für Chemie an der Universität Gießen Dr. Wilhelm Meigen.

Gestorben: Der ord. Professor für allgemeine Chemie an der Universität Neapel und derzeitige Rektor derselben Dr. Ferruccio Zambonini, der a. o. Professor für anorganische Chemie an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Erich Krause.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.